ANAIS

XXVII JORNADA EM ENGENHARIA QUÍMICA

VII Semana da Pós-Graduação em Engenharia Química



Realização

pet Engenharia Química

Faculdade de Engenharia Química

PPGEQ

Patrocínio

CBMM Niobium

Anglo American

TÜVRheinland® Precisely Right.

Apoio

FAU Fundação de Apoio Universitário

CAFÉ PORANDU DA SEMENTE À XÍCARA

21 a 26 de setembro de 2026

Universidade Federal de Uberlândia - Campus Santa Mônica

Uberlândia - MG

ISSN 2965-095X

Onde moléculas encontram propósito e ideias se tornam soluções

ANAIS

XXVII Jornada em Engenharia Química

VII Semana da Pós-Graduação em Engenharia Química

Onde moléculas encontram propósito e ideias se tornam soluções

21 a 26 de setembro de 2026

Uberlândia - Minas Gerais

ISSN 2965-095X

2026

Realização

Patrocínio

Apoio

Ficha catalográfica

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

J82o 2026

Jornada em Engenharia Química (27 : 2026 : Uberlândia, MG)
Anais da XXVII Jornada em Engenharia Química e VII Semana da Pós-graduação em Engenharia Química [recurso eletrônico] : onde moléculas encontram propósito e ideias se tornam soluções / coordenação de Danylo de Oliveira Silva, Carla Eponina Hori, Lucienne Lobato Romanielo, Miria Hespanhol Miranda Reis, Miriam Maria de Resende. -- Uberlândia : Fequi/UFU, 2026.
414 p. : il. color.

ISSN: 2965-095X
Disponível em: https://doi.org/10.14393/ufu.ev.2026.9
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.
ISBN: 978-65-6172-031-1

1. Engenharia química. 2. Engenharia e tecnologia de alimentos. 3. Gestão ambiental. I. Silva, Danylo de Oliveira, (Coord.). II. Hori, Carla Eponina, (Coord.). III. Romanielo, Lucienne Lobato, (Coord.). IV. Reis, Miria Hespanhol Miranda, (Coord.). V. Resende, Miriam Maria de, (Coord.). VI. Título.

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

Expediente

Anais da XXVII Jornada em Engenharia Química - 2026

ISSN 2965-095X **ISBN 978-65-6172-031-1**
21 a 26 de setembro de 2026 | Uberlândia - MG

Realização

Programa de Educação Tutorial (PET) do curso de Engenharia Química da UFU

Faculdade de Engenharia Química (FEQUI)

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

Patrocínio

CBMM

Anglo American

TÜV Rheinland

Apoio

Fundação de Apoio Universitário (FAU)

Café Porandu

Coordenação

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

Presidente do Comitê Científico: Prof.ª Dr.ª Carla Eponina Hori

https://jorneq.com.br/

Nota editorial

Os trabalhos que integram estes Anais são reproduzidos na forma aprovada para a XXVII Jornada em Engenharia Química (XXVII JORNEQ) e VII Semana da Pós-Graduação em Engenharia Química, 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.

Utilizou-se inteligência artificial unicamente como ferramenta auxiliar para a organização deste volume dos Anais, incluindo atividades editoriais relacionadas à estruturação e composição da publicação. Não houve qualquer alteração, revisão, correção ou intervenção no conteúdo dos trabalhos científicos.

Página oficial dos Anais: https://doi.org/10.14393/ufu.ev.2026.9.

Comitê de Organização

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

Carla Eponina Hori
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

Miriam Maria de Resende
Docente da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Subcoordenação

Discentes do Programa de Educação Tutorial do curso de Engenharia Química

Alex Gillen Borring
Amabile Maria Chiele
Ana Clara Felipe Oliveira Alves
Ana Laura Marsaro Fidelis
Anna Laura Tuissi Andreolo Oliveira
Arthur Rodrigues Almeida
Hudson Breno Martins de Oliveira
Jezzyne Freire de Lima
João Vitor Peres de Souza
Juliana Lilian Oliveira da Penha
Luís Eduardo Esteves de Oliveira
Maya de Jesus Vieira Gomes
Nathália Almeida Lemos Costa
Nathália Pacheco Ferreira
Nícolas Carneiro Ferreira Cunha
Pedro Paulo Franco de Faria Ramos
Tales Medina Teixeira
Thawanny Martins dos Anjos Silva

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

Ângelo Fernandes Diniz
Felipe Borges Silva
Laís Ribeiro Pampanini
Larissa Soares de Menezes
Vito Labruna Cunha

Comitê Científico e Corpo de Revisores

Presidente: Carla Eponina Hori | Vice-presidente: Danylo de Oliveira Silva

Portaria de Pessoal UFU nº 3668, de 06 de julho de 2026

Docentes do Curso de Graduação em Engenharia Química da UFU

Carla Eponina Hori
Danylo de Oliveira Silva
Fabiana Regina Xavier Batista
Fábio de Oliveira Arouca
Flávia Marques Fagundes
Fran Sérgio Lobato
Jader Conceição da Silva
Juliana de Souza Ferreira
Larissa Nayhara Soares Santana Falleiros
Lucienne Lobato Romanielo
Luís Cláudio Oliveira Lopes
Miria Hespanhol Miranda Reis
Miriam Maria de Resende
Patrícia Angélica Vieira
Ricardo Reis Soares
Rubens Gedraite
Sarah Arvelos Altino
Sérgio Mauro da Silva Neiro
Thamayne Valadares de Oliveira
Ubirajara Coutinho Filho
Warlen Agnelo Dias
Yanne Novais Kyriakidis

Docentes do Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos da UFU

Carla Zanella Guidini
Débora Tamires Vitor Pereira
Líbia Diniz Santos
Marta Fernanda Zotarelli
Michelle Andriati Sentanin
Ricardo Correa de Santana

Docente da Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Marcelo Bacci da Silva

Técnicas do Curso de Graduação em Engenharia Química

Cristiane de Araujo da Fonseca
Élen Cristina Gonçalves Rufino
Francielle Batista da Silva

Discentes do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

Aline Maria de Jesus Machado Cardoso
Ana Beatriz Sousa Santana
Ângelo Fernandes Diniz
Anny Karollyne Brandão Fernandes
Ariana Nuñez Salvador
Calton João Dinis
Erisson Paulo Borges Lopes
Felipe Borges Silva
Felipe Marques Borges
Gabriel Reis Simplício de Souza
Gabriela Silva Spirlandelli
Guilherme Silva Vizzotto
João Victor Delfino Silva
Juliana de Carvalho Camargo
Laila Alonso
Laís Ribeiro Pampanini
Larielly Regina Santos Silva
Larissa Soares de Menezes
Laura Procópio Maia Furbino
Lorranne Marins Gonçalves
Raphael Dannemann Pires
Rodrigo Carrilho da Cunha
Sabrina Bento Luís Intato
Tewton Wai Wai
Vito Labruna Cunha
Yasmin Rolindo de Oliveira

Discentes do Programa de Educação Tutorial do Curso de Graduação em Engenharia Química da UFU

Anna Laura Tuissi Andreolo Oliveira
Arthur Rodrigues Almeida
Thawanny Martins dos Anjos Silva

Apresentação

A Jornada em Engenharia Química (JORNEQ), organizada pelo Programa de Educação Tutorial do curso de Engenharia Química (PET-EQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), é realizada desde 1992 e tem como propósito complementar a formação acadêmica de estudantes de graduação e pós-graduação em Engenharia Química e áreas correlatas. Por meio da integração entre ensino, pesquisa, extensão e atuação profissional, o evento busca promover a troca de conhecimentos e experiências, estimular a cultura científica e tecnológica e contribuir para a formação acadêmica e profissional de seus participantes.

Em sua vigésima sétima edição, realizada de 21 a 26 de setembro de 2026, no Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, a JORNEQ ocorre em conjunto com a VII Semana da Pós-Graduação em Engenharia Química. A programação reúne atividades voltadas à formação técnico-científica e à integração entre universidade e sociedade, incluindo palestras, minicursos, apresentações de trabalhos científicos e visitas técnicas, proporcionando aos participantes contato com diferentes temas e perspectivas da Engenharia Química e áreas correlatas.

Este volume reúne os trabalhos aprovados para publicação na XXVII JORNEQ, organizados de acordo com os eixos temáticos adotados nesta edição. Os trabalhos são apresentados integralmente em sua forma aprovada, preservando-se o conteúdo e a diagramação dos arquivos originais. Com a publicação destes Anais, busca-se registrar e difundir a produção científica apresentada durante o evento, contribuindo para a circulação do conhecimento e para o fortalecimento da pesquisa e da formação científica nas áreas de Engenharia Química e afins.

Prof. Dr. Danylo de Oliveira Silva

Presidente do Comitê de Organização da XXVII JORNEQ

MINICURSOS

Minicurso I	**Artificial Intelligence in Chemistry and Materials Science** João Dinis
Minicurso II	**O Hidrogênio na Era da Descarbonização: Rotas de Produção Sustentável e Utilização** Fábio Bellot
Minicurso III	**Introdução à Tecnologia de Captura e Utilização de CO_2 (CCU): Fundamentos e Aplicações** Robert Wojcieszak
Minicurso IV	**Fermentação Alcoólica: Conceitos Fundamentais e Aplicações Práticas** Sílvio Roberto
Minicurso V	**Inovação e Criatividade** Rodrigo Madalosso
Minicurso VI	**Modelos baseados no COSMO: fundamentos e ferramentas LVPP** Rafael de Pelegrini
Minicurso VII	**Segurança de Processos** Bruno Ferraz

Realização:

pet Engenharia Química

PPGEQ

Apoio:

UFU Faculdade de Engenharia Química

FAU

Café Porandu – Da semente à xícara

Patrocínio:

Anglo American

CBMM Niobium

TÜVRheinland® Precisely Right.

PALESTRAS

Palestra de Abertura	**Desafios da Pós-Graduação** Verônica Calado
Palestra II	**Da Universidade à Indústria: Construindo uma trajetória rumo ao Empreendedorismo** Rogério Faria
Palestra III	**Mistérios da Lignina** Verônica Calado
Palestra IV	**Hidrato: Uma Solução ou um Problema Industrial?** Frederico Tavares
Palestra V	**O papel de um Engenheiro na Indústria Química** Rodrigo Madalosso
Palestra VI	**Desafios e Oportunidades do Café Especial** Líbia Diniz
Palestra VII	**Uma conversa sobre a CBMM, seus processos, produtos e oportunidades de carreira** Renata Duarte e Priscila Selestino
Palestra VIII	**Estratégias para a valorização da biomassa. Quais são os produtos químicos potenciais e como agregar valor?** Robert Wojcieszak
Palestra IX	**O papel das energias renováveis na descarbonização da economia** Fábio Bellot
Palestra X	**Desafios das Empresas e Profissionais frente ao mundo exponencial** Dolivar Neto
Palestra de Encerramento	**Qualidade: aspectos de impacto e integridade em pesquisa** Marisa Beppu

XXVII JORNADA EM ENGENHARIA QUÍMICA

De 21 a 26 de setembro de 2026

JORNEQ

Onde moléculas encontram propósito e ideias se tornam soluções

Localização

Universidade Federal de Uberlândia,
Campus Santa Mônica
Av. João Naves de Ávila, 2121
Uberlândia - MG - CEP 38400 -902
Sala 242 - Bloco 1A

Contato

www.jorneq.com.br
ufupeteq@gmail.com
@jorneq

PROGRAMAÇÃO

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

SEGUNDA-FEIRA (21/09)

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**	Anfiteatro Bloco 3Q
9:30 10:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O-B
10:00 12:00	Minicurso I Minicurso II	I: Lab. 3Q-104 II: Anf. 3Q
12:00 13:30	**Almoço**	
13:30 15:30	Minicurso I - Continuação Minicurso III	I: Lab. 3Q-105 III: Aud.. 5O-A
15:30 16:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O-B
16:00 17:00	**Palestra II**	Anfiteatro Bloco 3Q
17:00 18:00	Apresentação de Trabalhos	Auditórios Bloco 5O

TERÇA-FEIRA (22/09)

Horário	Atividade	Local
8:30 9:30	**Palestra III**	Anfiteatro Bloco 3Q
9:30 10:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O-B
10:00 12:00	Minicurso I - Continuação Minicurso IV	I: Lab. 3Q-104 IV: Anf. 3Q
12:00 13:30	**Almoço**	
13:30 15:30	Minicurso I - Continuação Minicurso III - Continuação Minicurso IV - Continuação	I: Lab. 3Q-105 III: Aud. 5O-A IV: Anf. 3Q
15:30 16:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O-B
16:00 17:00	**Palestra IV**	Anfiteatro Bloco 3Q
17:00 18:00	Apresentação de Trabalhos	Auditórios Bloco 5O

QUARTA-FEIRA (23/09)

Horário	Atividade	Local
8:30 9:30	**Palestra V**	Anfiteatro Bloco 3Q
9:30 10:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O-B
10:00 12:00	Minicurso I - Continuação Minicurso V	I: Lab. 3Q-104 V: Anf. 3Q
12:00 13:30	**Almoço**	
13:30 15:30	Minicurso I - Continuação Minicurso V - Continuação Minicurso VI	I: Lab. 3Q-105 V: Anf. 3Q VI: Aud. 5O-A
15:30 16:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O-B
16:00 17:00	**Palestra VI**	Anfiteatro Bloco 3Q
17:00 18:00	**Palestra VII**	Anfiteatro Bloco 3Q

QUINTA-FEIRA (24/09)

Horário	Atividade	Local
8:00 12:00	**Visitas Técnicas**	ADM Paratudo Start Química
8:30 9:30	**Palestra VIII**	Anfiteatro Bloco 3Q
9:30 10:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O-B
10:00 12:00	Minicurso I - Continuação Minicurso II - Continuação	I: Lab. 3Q-105 II: Anf. 3Q
12:00 13:30	**Almoço**	
13:30 15:30	Minicurso I - Continuação Minicurso VI - Continuação	I: Lab. 3Q-105 VI: Aud. 5O-A
15:30 16:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O-B
16:00 17:00	**Palestra IX**	Anfiteatro Bloco 3Q
17:00 18:00	**Palestra X**	Anfiteatro Bloco 3Q

SEXTA-FEIRA (25/09)

Horário	Atividade	Local
8:00 9:30	Apresentação de Trabalhos	Auditórios Bloco 5O
9:30 10:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O-B
10:00 12:00	Minicurso I - Continuação Minicurso VII	I: Lab. 3Q-104 VII: Anf. 3Q
12:00 13:30	**Almoço**	
13:00 14:30	**Visita Técnica**	Cargill
13:30 15:30	Minicurso I - Continuação Minicurso VII - Continuação	I: Lab. 3Q-106 VII: Anf. 3Q
15:30 16:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O-B
16:00 17:00	**Palestra de Encerramento**	Anfiteatro Bloco 3Q

SÁBADO (26/09)

Horário	Atividade	Local
8:00 12:30	**Visitas Técnicas**	DMAE AMBEV Bioaroeira

Sumário

Trabalhos agrupados por eixo temático | Página 1 de 5

Ciências Básicas e Fundamentos

4 trabalhos publicados

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ANÁLISE DE SUPERFÍCIES DE HIRSHFELD DE COMPLEXOS DINUCLEARES DE PD(II) COM LIGANTES TIOSSEMICARBAZÍDICOS 16
Rafael Aparecido Carvalho Souza; Cláudio Teodoro de Carvalho; Pedro Ivo da Silva Maia; Victor Marcelo Deflon; Thais Cristina Prado de Souza; Carolina Gonçalves Oliveira

DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ESCOPOLAMINA E BUTILESCOPOLAMINA EM AMOSTRAS DE BEBIDAS USANDO ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA 21
Maria Gabriela Lacerda Cabral Silva; Thiago C. Oliveira; Fernanda C. O. L. Martins; Rodrigo A. A. Muñoz; Eduardo M. Richter

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE PLUMA TÉRMICA DE CONVECÇÃO NATURAL UTILIZANDO FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD) 27
Pedro Paulo Nogueira Mendonça; Rafael Alves Figueiredo; João Jorge Ribeiro Damasceno

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO HEXACIANOFERRATO DE ZINCO VISANDO A APLICAÇÃO COMO MATERIAL ATIVO EM FILAMENTOS PARA IMPRESSÃO 3D 34
Thawanny Martins dos Anjos Silva; Michele Verena Conceição Oliveira da Silva; Diego Alves Peixoto; Edson Nossol

Engenharia e Tecnologia de Alimentos

3 trabalhos publicados

CONTAMINAÇÃO MICROBIOLÓGICA E MIGRAÇÃO QUÍMICA DE EMBALAGENS PARA ALIMENTOS: RISCOS À SEGURANÇA DOS ALIMENTOS E ESTRATÉGIAS DE PREVENÇÃO 43
Naira Souza Dias Pinheiro; Danylo de Oliveira Silva

DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE CONTAMINANTES QUÍMICOS EM ALIMENTOS: PANORAMA BIBLIOMÉTRICO E ESTADO DA ARTE 52
Lorranne Marins Gonçalves; Júlia F. do Nascimento Almeida; Djenaine de Souza

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA CASTANHA-DO-BRASIL (Bertholletia excelsa H.B.K.): PROCESSO SÓLIDO-LÍQUIDO E POR PRENSA À QUENTE 58
Isadora Basso Esteves Pires; Rosemaria Alves Pereira Dutra; Tewton Wai Wai; Matheus Martins da Silveira; Juliana de Souza Ferreira

Gestão Ambiental e Energias Sustentáveis

6 trabalhos publicados

ANÁLISE DO RENDIMENTO DE BIO-ÓLEO NA PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICROONDAS DA BORRA DE CAFÉ: INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS 64
Geovana F. de Moraes; Maria V. F. da Silva; Nathália A. L. Costa; Gabriela S. Spirlandelli; Líbia Diniz Santos; Marcos A. S. Barrozo

AVALIAÇÃO DA CASCA DE JATOBÁ PARA FORMAÇÃO HIDROCARBONETOS NA MICROPIRÓLISE ANALÍTICA 72
João Victor Delfino Silva; Grazielle Emanuella de Souza dos Santos; Víctor Mitleton Herrera; Marcos Antônio de Souza Barrozo

BIORREMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS ÍNDIGO CARMIM E VERMELHO CONGO PELA LEVEDURA *Kluyveromyces marxianus* 80
Bruno Melo e Silva; Tales Medina Teixeira; Gabriela Cunha e Souza; Miriam Maria de Resende; Juliana de Souza Ferreira

DETERMINAÇÃO DE UMIDADE E PERDA AO FOGO DE GRITS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE COMO INDICATIVO DE POTENCIAL CERÂMICO 85
Julia Hoblos; Ismarley Lage Horta Morais

ESTUDO DE RETENÇÃO DE CO2 EM MEIO AQUOSO EM UM MÓDULO EXPERIMENTAL DESCONTÍNUO COM RECIRCULAÇÃO 89
Lígia Valquíria Ribeiro Salomão; Pedro Henrique Pazim da Silva; Alexandro da Silva Alves; Luiz Henrique Dall' Antonia; Marcos de Souza

Sumário

Trabalhos agrupados por eixo temático | Página 2 de 5

Gestão Ambiental e Energias Sustentáveis

6 trabalhos publicados

MEMBRANAS DE FIBRAS CERÂMICAS OCAS MODIFICADAS COM TiO PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE RESÍDUOS TÊXTEIS 96
Juliana Gonçalves Simão Belizário; Miria Hespanhol M. Reis; Antonio Otavio T. Patrocinio

Modelagem, Controle e Otimização

9 trabalhos publicados

ANÁLISE COMPARATIVA DE MÉTODOS DE CÁLCULO PARA PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS VIA DINÂMICA MOLECULAR 102
João Vitor Peres de Souza; Felipe Borges Silva; Lucienne Lobato Romanielo

ANÁLISE DE CONFIABILIDADE DE PROCESSOS DE ENGENHARIA QUÍMICA UTILIZANDO O MÉTODO DE MONTE CARLO 108
Pedro Afonso Oliveira; Pedro Rabelo Rocha; Fran Sérgio Lobato

AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS DE CONTROLE TOLERANTE A FALHAS BASEADAS EM SENSORES E ATUADORES VIRTUAIS EM UM SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA 116
Mariana R. Oliveira; Sérgio M. S. Neiro; Luis C. O. Lopes; Thiago V. Costa

COMPARAÇÃO DE MODELOS PARA FILTRAÇÃO ESTÁTICA DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO EM FILTRO HTHP 124
Gustavo Martins de Almeida; Isabel Alves Costa; Flávia Marques Fagundes; Fábio de Oliveira Arouca; Fran Sérgio Lobato; João Jorge Ribeiro Damasceno

COMPARAÇÃO ENTRE O MÉTODO DAS DIFERENÇAS FINITAS E O MÉTODO ESPECTRAL DE COLOCAÇÃO DE CHEBYSHEV–GALERKIN PARA A SIMULAÇÃO DO ESCOAMENTO DE COUETTE ESFÉRICO 132
Gustavo Martins de Almeida; Isabel Alves Costa; Flávia Marquez Fagundes; Fábio de Oliveira Arouca; Fran Sérgio Lobato; João Jorge Ribeiro Damasceno

CONTROLE HÍBRIDO DE UM CIRCUITO DE MOAGEM SAG COM HIDROCICLONES BASEADO EM APRENDIZADO POR REFORÇO PROFUNDO 139
Ângelo Fernandes Diniz; Thiago Vaz da Costa; Claudio Roberto Duarte; Luís Cláudio Oliveira Lopes

MONITORAMENTO DE HIDROCICLONES POR VISÃO COMPUTACIONAL COMO SUPORTE AO CONTROLE PREVENTIVO DE FALHAS 147
Filipe Eloy Rodrigues de Oliveira; Luís Felipe Bento Bessa; Rafael Yuri Medeiros Barbosa; Vinícius Pimenta Barbosa; Luís Claudio Oliveira-Lopes; Sarah Arvelos Altino; Thiago Vaz da Costa; Claudio Roberto Duarte

PREVISÃO DE COEFICIENTES DE DIFUSIVIDADE MÁSSICA ENTRE ORGÂNICOS E O AR VIA REGRESSÃO LINEAR E MÉTODO KNN 155
Sal Perez; Rodrigo Carrilho Da Cunha; Luiz Gustavo Martins Vieira; Ricardo A. Malagoni

PROTÓTIPO PARA ESTUDO DA TROCA DE AR EM CÂMARAS DE REFRIGERAÇÃO 162
Igor Batista de Sá; Vinicius Pimenta Barbosa; Rafael Yuri M. Barbosa; Rubens Gedraite

Processos Biotecnológicos

12 trabalhos publicados

APROVEITAMENTO DE BAGAÇO DE MALTE NA PRODUÇÃO DE BIOLIXIVIANTE PARA RECUPERAÇÃO DE METAIS DE BATERIAS EXAURIDAS 167
Nícolas Carneiro Ferreira Cunha; Victor J.R. Santos; Miriam Maria de Resende

AVALIAÇÃO DA ENZIMA CROMATO - REDUTASE SINTETIZADA PELA BACTÉRIA Rhodobacter capsulatus NA REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE 173
Matheus Feliphe Silva Dutra; Daniela Aparecida Santos; Fabiana Regina Xavier Batista

Sumário

Trabalhos agrupados por eixo temático | Página 3 de 5

Processos Biotecnológicos

12 trabalhos publicados

AVALIAÇÃO DA FICORREMEDIAÇÃO DO ÁCIDO 3,5-DINITROSSALICÍLICO POR Arthrospira platensis 177
Maria Fernanda Rosa Campos; Marina Cabral Cunha; Erisson Paulo Borges Lopes; Fabiana Regina Xavier Batista

BIOCONVERSÃO DE LACTOSE EM ÁCIDOS ORGÂNICOS A PARTIR DE PERMEADO DE SORO DE LEITE 183
Marina P. Fernandes; Luana A. Machado; Maria Eduarda G. de Souza; Rayelle C. Silva; Vicelma L. Cardoso; Juliana S. Ferreira

BIORREMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS ÍNDIGO CARMIM E VERMELHO CONGO PELA BACTÉRIA Bacillus thuringiensis 189
Tales Medina Teixeira; Bruno Melo e Silva; Gabriela Cunha e Souza; Miriam Maria de Resende; Juliana de Souza Ferreira

CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS E FLAVONOIDES TOTAIS EM ESPÉCIES DE MARACUJÁ 196
Erik Nassif Barbosa; Iuri Ferreira Veiga; Matheus M. da Silveira; Vicelma L. Cardoso; Thamayne V. de Oliveira

CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE VITEXINA DE MARACUJÁS PASSIFLORA FOETIDA E PASSIFLORA SETACEA UTILIZANDO MISTURA HIDROETANÓLICA 201
Iuri Ferreira Veiga; Erik Nassif Barbosa; Matheus M. da Silveira; Vicelma L. Cardoso; Thamayne V. de Oliveira

EXTRAÇÃO DE CLOROFILA DE FOLHAS DE MARACUJÁ 206
Matheus M. Da Silveira; Erik N. Barbosa; Iuri F. Veiga; Vicelma L. Cardoso e Thamayne V. de Oliveira

INFLUÊNCIA DO pH, TEMPERATURA E ATIVIDADE INICIAL NA EFICIÊNCIA DE IMOBILIZAÇÃO DE FOSFATASES ÁCIDAS POR Trichoderma harzianum 210
Adriano Alves Ferreira Rosa; Jussara Maria Martins de Almeida Afonso; Alex Guillen Borring; Miguel Stefani Amâncio Lintz; Julia Cruz Marroques; Paula Guimarães Albino; Miriam Maria de Resende

INOCULAÇÃO ESTRATÉGICA DE SACCHAROMYCES CEREVISIAE E LACTOBACILLUS HELVETICUS: EFEITOS SOBRE A CINÉTICA DOS ÁCIDOS MÁLICO E LÁTICO NA FERMENTAÇÃO DO CAFÉ 218
Laila Alonso; Larissa Soares de Menezes; Mikaela Serafim Miranda; Lorranne Marins Gonçalves; Marcela Vieira Caixeta Machado; Isabella Bellanga Belotto; Líbia Diniz Santos

POTENCIAL DA BIOMASSA DE SACCHAROMYCES CEREVISIAE PRODUZIDA EM MELAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO FONTE PROTEICA 224
Paula G. Albino; Julia C. Marroques; Adriano A. F. Rosa; Jussara M. de A. Afonso; Alex G. Borring; Miguel S. A. Lintz; Miriam M. de Resende; Eloízio J. Ribeiro

PROSPECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE ÁCIDO INDOL-3ACÉTICO PRODUZIDO POR AGROBACTERIUM SP. E STENOTROPHOMONAS SP. 229
Laís Ribeiro Pampanini; Rayane dos Santos Oliveira; Nicolas Kenzo Sato; Adrielle Aparecida Paulista Ribeiro; Iara Rossi; Tais Magalhães Abrantes Pinheiro; José Vaz Pinheiro Neto; Matheus Martins da Silveira; Miriam Maria de Resende

Processos de Separação

17 trabalhos publicados

ANÁLISE COMPOSICIONAL DO PERFIL QUÍMICO DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE PITANGA (Eugenia uniflora) OBTIDO POR HIDRODESTILAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS 235
Laura Procópio Maia Furbino; Marina Seixas Pereira; Sarah O. Altino

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DO ENVELHECIMENTO ACELERADO EM SOLUÇÃO E SUSPENSÃO POLIMÉRICA VIA REOLOGIA E ATENUAÇÃO DE RAIOS GAMA 243
Pedro Topasso Sertoro; Gabriela Cristina Oliveira Santos; Flávia Marques Fagundes; Fran Sérgio Lobato; João Jorge Ribeiro Damasceno; Fábio de Oliveira Arouca

Sumário

Trabalhos agrupados por eixo temático | Página 4 de 5

Processos de Separação

17 trabalhos publicados

AVALIAÇÃO DE UM MODELO SIMPLIFICADO DE CO2 NA PREDIÇÃO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM COF-1 E COF-5 251
Brendon Araujo dos Santos; Felipe Borges Silva; Lucienne Lobato Romanielo

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS NA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE EXTRATOS AQUOSOS DE PITANGA 256
Cristian Eduardo Dias e Silva; Laura P. M. Furbino; Marina S. Pereira.

COMINUIÇÃO DE CASCAS DE OVO EM MOINHO DE BOLAS E APLICAÇÃO PARA CORREÇÃO DE PH DO SOLO 261
Gabriel Henrique Cabral Barthasson; Luiz Gustavo Martins Vieira; Danylo de Oliveira Silva

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA VAZÃO DE AR EM UM SECADOR SOLAR DE BANDEJAS COM VENTILAÇÃO FOTOVOLTAICA 267
Larissa S. Menezes; Luís Eduardo Esteves de Oliveira; Laila Alonso; Mikaela Serafim Miranda; Líbia Diniz Santos; Luiz Gustavo Martins Vieira

EFEITO DA ESTRUTURA CRISTALINA E DA REGRA DE COMBINAÇÃO NO CALOR ISOSTÉRICO DE ADSORÇÃO DO R-134A EM CU-BTC VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR GCMC 271
Pedro Antonio Alvarado de Oliveira; Felipe Borges Silva; Lucienne Lobato Romanielo

EFEITO DA INSERÇÃO DE UMA FASE GASOSA NO PROCESSO DE HIDROCICLONAGEM 276
Arthur Rodrigues Almeida; Pedro Augusto Almeida de Macedo; Luiz Gustavo Martins Vieira

EFEITO DO NÚMERO DE ENTRADAS TANGENCIAIS NA HIDRODINÂMICA E NO DESEMPENHO DE HIDROCICLONES 281
João Paulo Tavares de Alcântara; Diogo Pimentel de Sá da Silva; Danylo de Oliveira Silva; Luiz Gustavo Martins Vieira

EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO NA ESPESSURA E MORFOLOGIA DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE ÓXIDO DE GRAFENO DEPOSITADAS SOBRE FIBRAS OCAS DE ALUMINA 289
Marcus Vinicius Urbinatti Borelli; Ana Beatriz Sousa Santana; Sabrina Bento Luis Intato; Miria Hespanhol Miranda Reis

ESTUDO DA SEDIMENTAÇÃO EM FLUIDOS NEWTONIANOS E NÃO NEWTONIANOS SOB INCLINAÇÃO POR MEIO DA ATENUAÇÃO DE RAIOS GAMA 295
Leonardo Mendes de Oliveira; Jezzyne Freire de Lima; Flávia Marques Fagundes; João Jorge Ribeiro Damasceno; Fran Sérgio Lobato; Fábio de Oliveira Arouca.

INFLUÊNCIA DA REOLOGIA E DAS PROPRIEDADES DA TORTA NA FILTRAÇÃO ESTÁTICA DE FLUIDOS-MODELO E DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO 303
Isabel Alves Costa; Gustavo Martins de Almeida; Fábio de Oliveira Arouca; Fran Sérgio Lobato; Flávia Marques Fagundes; João Jorge Ribeiro Damasceno

MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA SEPARAÇÃO DE HIDROGÊNIO: MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL E APLICAÇÃO EM FIBRAS OCAS – UMA REVISÃO 310
Anny Karollyne Brandão Fernandes; Miria Hespanhol Miranda Reis; Sarah Arvelos Altino

OBTENÇÃO DE EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS DE COMPRESSIBILIDADE PARA SUSPENSÕES DE CARBONATO DE CÁLCIO A PARTIR DE ENSAIOS DE ADENSAMENTO CONFINADO 318
Gabriel Vaz de Almeida; Bianca do Carmo Souza; Fábio de Oliveira Arouca; Fran Sérgio Lobato; João Jorge Ribeiro Damasceno; Flávia Marques Fagundes

PREDIÇÃO DO DIÂMETRO DE CORTE DE HIDROCICLONES POR APRENDIZADO DE MÁQUINA A PARTIR DE PARÂMETROS GEOMÉTRICOS E DE DESEMPENHO 326
João Paulo Tavares de Alcântara; Rodrigo Carrilho da Cunha; Diogo Pimentel de Sá da Silva; Yanne Novais Kyriakidis; Luiz Gustavo Martins Vieira

SEDIMENTAÇÃO DE BARITINA EM SUSPENSÕES POLIMÉRICAS MONITORADA POR ATENUAÇÃO DE RAIOS GAMA COM FONTE DE CÉSIO-137 DE BAIXA ATIVIDADE 334
Thiago Royer Leão; Flávia Marques Fagundes; Fran Sérgio Lobato; Fábio de Oliveira Arouca; João Jorge Ribeiro Damasceno

Sumário

Trabalhos agrupados por eixo temático | Página 5 de 5

Processos de Separação

17 trabalhos publicados

UMA REVISÃO NARRATIVA COMPARATIVA ENTRE MATERIAIS CERÂMICOS PARA A PRODUÇÃO DE FIBRAS OCAS CERÂMICAS 342
Júlia Gomes Almeida; Ana Beatriz Sousa Santana; Lorranne Marins Gonçalves; Sabrina Bento Luís Intato; Miria Hespanhol Miranda Reis.

Processos Físico-Químicos

10 trabalhos publicados

AVALIAÇÃO COMPARATIVA NA ADSORÇÃO DE EM SIFSIX-3-Cu 351
Amabile Maria Chiele; Felipe Borges Silva; Lucienne Lobato Romanielo.

AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E QUÍMICAS DE CATALISADORES DE Ni EM DIFERENTES SUPORTES DE ALUMINA PARA REFORMA SECA DE METANO 355
João Otávio Mazetti de Araújo; Caroline Ortega Terra Lemos; Carla Eponina Hori

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA EXTRAÇÃO DE PROTEÍNAS DE FOLHAS DA ORA-PRÓ-NOBIS (PERESKIA ACULEATA MILLER) 361
Anna Laura Tuissi Andreolo Oliveira; Lorranne Marins Gonçalves; Kristopher Rodrigues Dorneles; Miria Hespanhol Miranda Reis

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS MOLECULARES NA MODELAGEM DE HFCS SIMPLES PELA EQUAÇÃO SOFT-SAFT 369
Hudson Breno Martins de Oliveira; Felipe Borges Silva; Lucienne Lobato Romanielo

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE ÁCIDO SALICÍLICO EM MISTURAS BINÁRIAS DE ÁGUA E ETANOL: UMA ANÁLISE CRÍTICA DAS LIMITAÇÕES DO MÉTODO GRAVIMÉTRICO 375
Sal Perez; Rodrigo Carrilho da Cunha; Ricardo Amâncio Malagoni

ESTUDO EXPERIMENTAL: SOLUBILIDADE DO ÁCIDO SUCCÍNICO EM MISTURAS DE ÁGUA E ETANOL 381
Camilly Neves Caldeira; Ricardo Amancio Malagoni

EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DA CASCA DE ABACATE UTILIZANDO CO2 SUPERCRÍTICO: EFEITO DE COSSOLVENTES, TEMPERATURA E COMPARAÇÃO COM SOXHLET 385
Maria Eduarda Bicego Silva; Alceu Vinicius Roncoletta Belone; Carla Eponina Hori

INCORPORAÇÃO DO EFEITO ASSOCIATIVO NA MODELAGEM DE FLUIDOS HFCS USANDO A EQUAÇÃO SOFT-SAFT 391
Hudson Breno Martins de Oliveira; Felipe Borges Silva; Lucienne Lobato Romanielo

INFLUÊNCIA DA FLEXIBILIDADE DAS LIGAÇÕES NA DENSIDADE DO PROPIONATO DE BUTILAMÔNIO POR SIMULAÇÃO MOLECULAR 399
João Vitor Peres de Souza; Felipe Borges Silva; Lucienne Lobato Romanielo

SOLUBILIDADE DO ÁCIDO BÓRICO EM ÁGUA, ETANOL E SUAS MISTURAS NO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO. 404
Maria Eduarda Martinelli Zocarato; Ricardo Amâncio Malagoni

EIXO TEMÁTICO

Ciências Básicas e Fundamentos

4 trabalhos publicados

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ANÁLISE DE SUPERFÍCIES DE HIRSHFELD DE COMPLEXOS DINUCLEARES DE PD(II) COM LIGANTES TIOSSEMICARBAZÍDICOS

[1]Rafael A. C. Souza, [2]Cláudio T. de Carvalho, [3]Pedro I. da Silva Maia, [4]Victor M. Deflon, [5]Thais C. P. de Souza e [6]Carolina G. Oliveira

[1,2] Professor de Química da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da UFGD.
[3] Professor de Química do Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação da UFTM.
[4] Professor do Instituto de Química de São Carlos da USP.
[5] Discente de pós-graduação da UFU.
[6] Professora do Instituto de Química da UFU.

[1,2] Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, 79804-970, Dourados, MS, Brasil.
[3] Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 38064-200, Uberaba, MG, Brasil.
[4] Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13566-590, São Carlos, SP, Brasil.
[5,6] Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902, Uberlândia, MG, Brasil.

e-mail: rafaelsouza@ufgd.edu.br

RESUMO. Neste trabalho foram sintetizados dois complexos dinucleares de paládio(II) contendo ligantes tiossemicarbazídicos. As estruturas dos compostos foram determinadas por difração de raios X de monocristal, revelando geometria quadrado-planar ao redor dos centros metálicos e coordenação dos ligantes por átomos de nitrogênio e enxofre. A análise do empacotamento cristalino mostrou a presença de ligações de hidrogênio e interações intermoleculares que contribuem para a estabilidade das estruturas. As superfícies de Hirshfeld e os gráficos de *fingerprint* permitiram identificar e quantificar essas interações, destacando a predominância dos contatos H···H e H···C na organização dos cristais. Os resultados demonstram que a combinação entre difração de raios X e análise de Hirshfeld é uma ferramenta importante para a compreensão das características estruturais e supramoleculares de complexos de paládio(II).

Palavras-Chave: cristalografia; empacotamento cristalino; química supramolecular; compostos de coordenação.

INTRODUÇÃO

Complexos de coordenação contendo metais de transição têm despertado grande interesse devido à sua diversidade estrutural e às suas potenciais aplicações em diferentes áreas da química e da química medicinal. Em particular, compostos de paládio(II) coordenados a ligantes do tipo base de Schiff derivados de tiossemicarbazidas têm sido amplamente investigados em razão da versatilidade de coordenação proporcionada pelos átomos doadores de nitrogênio e enxofre, possibilitando a formação de estruturas com diferentes geometrias e propriedades físico-químicas (Jensen, 1934; Jensen, Rancke-Madsen, 1934; Jensen, 2004; Thaker, Barvalia, 2011; Yusuf *et al.*, 2020; Geethapriya *et al.*, 2023; Leovac, Novaković, 2024; Pervaiz *et al.*, 2024).

A determinação estrutural por difração de raios X de monocristal constitui uma das principais ferramentas para a compreensão da geometria molecular e do modo de coordenação desses compostos. Complementarmente, a análise de superfícies de Hirshfeld permite investigar e quantificar as interações intermoleculares presentes no estado sólido, fornecendo informações importantes sobre ligações de hidrogênio, contatos intermoleculares e organização supramolecular dos cristais, contribuindo para a compreensão da estabilidade e do empacotamento cristalino (Spackman, Jayatilaka, 2009; Ait Elmachkouri *et al.*, 2024).

Nesse contexto, o presente trabalho descreve a síntese e a caracterização estrutural de complexos dinucleares de paládio(II) contendo ligantes tiossemicarbazídicos. A combinação das técnicas de difração de raios X de monocristal e análise de superfícies de Hirshfeld foi empregada para investigar a geometria de coordenação e as principais interações intermoleculares responsáveis pela estabilização das estruturas cristalinas.

METODOLOGIA

Os ligantes tiossemicarbazídicos H_2LCh e H_2LPh foram obtidos pela reação entre os respectivos isotiocianatos e hidrazina em meio etanólico sob refluxo por 24 horas. Posteriormente, os complexos dinucleares de paládio(II) $[\{Pd(LCh)Cl(PPh_3)\}_2]$ (**1**) e $[\{Pd(LPh)Cl(PPh_3)\}_2]$ (**2**) foram sintetizados pela reação dos ligantes com o precursor *cis*-$[PdCl_2(MeCN)_2]$ na presença de trifenilfosfina, também sob refluxo por 24 horas. Os sólidos formados foram filtrados, lavados e secos sob vácuo, sendo obtidos monocristais adequados para análise estrutural a partir da solução-mãe.

Difração de Raios X de Monocristal

Os monocristais dos complexos **1** e **2** (Tabela 1) foram analisados por difração de raios X utilizando um difratômetro Bruker Kappa APEX II (Dolomanov *et al.*, 2009) com radiação Mo-Kα (λ = 0,71073 Å) à temperatura ambiente. As estruturas cristalinas foram resolvidas pelo método Charge Flipping utilizando o programa Olex2 (Bourhis *et al.*, 2015) e refinadas com o pacote SHELXL (Farrugia, 2012). As representações estruturais foram geradas com os programas ORTEP-3 (Farrugia, 2012) e Mercury (Macrae *et al.*, 2006).

Tabela 1 – Dados de raios X dos complexos **1** e **2**.

Parâmetros	Complexo 1	Complexo 2
Fórmula molecular	$C_{50}H_{54}Cl_2N_4P_2Pd_2S_2$	$C_{50}H_{42}Cl_2N_2P_2Pd_2S_2$
Massa molar	1120,73	1118,63
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a (Å)	12,536(1)	7,836(1)
b (Å)	10,968(1)	29,958(1)
c (Å)	17,929(2)	10,235(1)
β (°)	96,94(1)	107,049(9)
V (Å³)	2447,1(4)	2297,1(1)
Z	2	2
R_1 / wR_2	0,0319 / 0,0734	0,0333 / 0,0641

Fonte: o autor (2026).

Análise das Superfícies de Hirshfeld

As superfícies de Hirshfeld foram obtidas com o programa CrystalExplorer 21.5 (Wolff *et al.*, 2021) empregando o método HF/3-21G. Os mapas de d_{norm}, *shape index*, *curvedness* e potencial eletrostático foram utilizados para identificar e visualizar as principais interações intermoleculares presentes nas estruturas cristalinas. Adicionalmente, gráficos de *fingerprint* bidimensionais permitiram quantificar as contribuições relativas dos diferentes contatos intermoleculares para o empacotamento cristalino.

Cálculo de Energy Framework

As energias de interação intermolecular foram investigadas por meio da análise de *energy framework* utilizando o programa CrystalExplorer 21.5 (Wolff *et al.*, 2021). As contribuições eletrostática, de polarização, de dispersão e de repulsão foram calculadas para pares moleculares vizinhos, permitindo avaliar as forças responsáveis pela estabilização do empacotamento cristalino.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

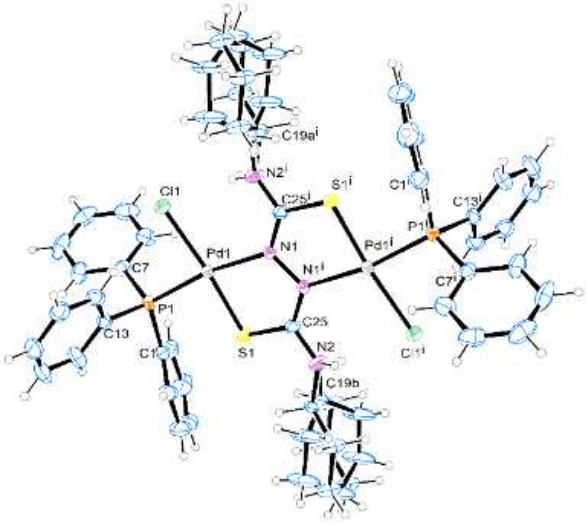
A reação de condensação da hidrazina com 4-ciclohexil-3-tiosemicarbazida e 4-feniltiosemicarbazida levou à obtenção dos ligantes bidentados *N,S*-doadores H_2LCh e H_2LPh, respectivamente. A complexação desses ligantes com $[PdCl_2(MeCN)_2]$, na presença de PPh_3, resultou em dois complexos binucleares, obtidos em rendimentos satisfatórios. Os compostos foram caracterizados por análises elementar, espectroscópica e difração de raios X. Os espectros de IV evidenciaram a coordenação dos ligantes aos centros metálicos pelas alterações nas bandas de C=S e C–S, além das bandas ν(M–Cl) e ν(P–C). Os espectros de RMN de ^1H indicaram a desprotonação dos ligantes após a complexação e a presença dos sinais aromáticos da trifenilfosfina. Nos espectros de RMN de ^{31}P, os complexos de Pd(II) apresentaram sinais em 29,11 e 29,57 ppm. Os espectros de UV-Vis apresentaram bandas atribuídas a transições intraligantes, *d–d* e de transferência de carga, corroborando a formação dos complexos.

Monocristais dos complexos **1** e **2** foram analisados por difração de raios X. Ambos cristalizaram no sistema monoclínico, nos grupos espaciais $P2_1/n$ (**1**) e $P2_1/c$ (**2**). Em ambas as estruturas, os ligantes tiosemicarbazida atuam como quelantes *N,S*-bidentados, coordenando-se aos centros de Pd(II), que apresentam geometria quadrado-planar distorcida, com ângulos próximos a 90° e 180°. As disposições S/P e Cl/P são *cis*, enquanto Cl/S e N/P são *trans*. Os fragmentos ClNPPdS apresentam elevada planaridade, com desvios máximos de 0,033 Å para Pd em **1** e 0,063 Å para S em **2**.

Os comprimentos das ligações Pd–N e Pd–S são consistentes com a coordenação bidentada, enquanto o aumento da ligação C–S em relação aos ligantes livres corrobora a desprotonação e a tio-enolização durante a

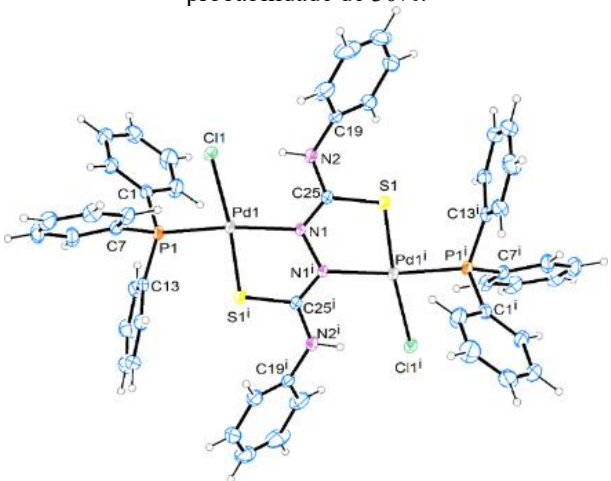
complexação. Em ambos os complexos, uma interação intramolecular Cl···H–N, de aproximadamente 2,5 Å, contribui para a estabilização estrutural. Interações de hidrogênio e C–H···π contribuem para o empacotamento cristalino e a formação de uma rede supramolecular tridimensional. No complexo **1**, o grupo cicloexila apresenta desordem cristalográfica em duas posições. Os dados cristalográficos confirmam a coordenação *N,S*-bidentada e a geometria quadrado-planar distorcida dos complexos de Pd(II).

Figura 1 – Representação ORTEP do complexo **1**, com esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides de deslocamento são representados com nível de probabilidade de 30%.



Fonte: o autor (2026).

Figura 2 – Representação ORTEP do complexo **2**, com esquema de numeração dos átomos. Os elipsoides de deslocamento são representados com nível de probabilidade de 30%.



Fonte: o autor (2026).

As análises das superfícies de Hirshfeld (HS) foram realizadas para os complexos **1** e **2**, com o objetivo de investigar e quantificar as principais interações intermoleculares responsáveis pelo empacotamento cristalino. As superfícies d_{norm}, *shape index*, *curvedness* e potencial eletrostático foram utilizadas para avaliar, respectivamente, contatos intermoleculares, complementaridade das superfícies, características de planaridade e distribuição de carga. Os mapas de d_{norm} evidenciaram regiões vermelhas associadas a contatos intermoleculares mais curtos, em concordância com as interações C–H···Cl, C–H···S e N–H···Cl identificadas nas estruturas cristalinas. A análise dos mapas de *shape index* indicou a contribuição de interações C–H···π para a estabilização do empacotamento, sendo os contatos C···H mais relevantes no complexo **2** (aproximadamente 25%) em comparação ao complexo **1** (cerca de 21%). Por outro lado, os mapas não apresentaram padrões característicos de empilhamento π···π, indicando que essas interações não são significativas. Esse resultado é corroborado pelos gráficos de *fingerprint* bidimensional, nos quais os contatos C···C correspondem a apenas 0,5% e 2,5% para os complexos **1** e **2**, respectivamente. Os mapas de *curvedness* revelaram superfícies com baixa planaridade e variações conformacionais distribuídas ao longo das moléculas, corroborando a ausência de extensas regiões favoráveis a interações π···π. A análise do potencial eletrostático revelou regiões de maior densidade eletrônica próximas aos átomos de Cl e S, enquanto regiões eletropositivas foram observadas nas proximidades dos anéis aromáticos. Em conjunto, os resultados da HS demonstram que as interações envolvendo Cl, S e contatos C–H···π desempenham papel importante na estabilização e organização do empacotamento cristalino dos complexos **1** e **2**.

Os gráficos de *fingerprint* bidimensional foram utilizados para avaliar a contribuição relativa das diferentes interações intermoleculares presentes nos cristais dos complexos **1** e **2**. Entre os contatos analisados, as interações H···H foram predominantes, correspondendo a 64,8% para o complexo **1** e 56,6% para o complexo **2**, indicando a importante contribuição das forças de dispersão para a estabilização do empacotamento cristalino. As interações H···C constituíram o segundo contato mais significativo, apresentando contribuições de 21,7% para **1** e 25,5% para **2**, sendo associadas principalmente a interações C–H···π. A maior contribuição desses contatos no complexo **2** está de acordo com a maior densidade observada nos respectivos picos dos gráficos de *fingerprint*. As interações H···Cl apresentaram contribuições de 2,0% e 6,0% para **1** e **2**, respectivamente, evidenciando maior participação desses contatos no complexo **2**. As interações H···N também apresentaram contribuições semelhantes, correspondendo a 3,2% em **1** e 3,8% em **2**,

enquanto os contatos H···S contribuíram com 2,4% e 3,5%, respectivamente. De modo geral, os resultados indicam que as interações H···H e H···C são as principais responsáveis pela estabilização intermolecular dos complexos, enquanto os contatos envolvendo Cl, N e S contribuem de forma complementar para o empacotamento cristalino. A maior contribuição das interações H···C, H···Cl, H···N e H···S observada para o complexo **2** evidencia diferenças no ambiente molecular e no empacotamento cristalino em relação ao complexo **1**.

Os frameworks de energia foram calculados para os complexos **1** e **2**, permitindo avaliar e decompor as principais contribuições energéticas responsáveis pela estabilização do empacotamento cristalino. As energias de interação total (E_{tot}) e suas componentes eletrostática (E_{ele}), de polarização (E_{pol}), dispersão (E_{disp}) e repulsão (E_{rep}) foram determinadas. O complexo **2** apresentou interações intermoleculares mais intensas, com *E*tot de −302,5 kJ mol^{-1}, em comparação a −277,9 kJ mol^{-1} para **1**. A energia eletrostática também foi significativamente maior para **2** (−79,6 kJ mol^{-1}) que para **1** (−31,7 kJ mol^{-1}), assim como a contribuição de polarização, de −39,1 kJ mol^{-1} para **2**. A dispersão foi a principal contribuição atrativa para ambos os complexos, apresentando valores de −335,3 kJ mol^{-1} para **2** e −309,0 kJ mol^{-1} para **1**, evidenciando a importância das interações de van der Waals na estabilização do empacotamento cristalino. Apesar de **2** apresentar maior energia de repulsão (130,9 kJ mol^{-1}) em comparação a **1** (59,0 kJ mol^{-1}), as maiores contribuições atrativas resultam em uma interação total mais favorável. Os frameworks de energia confirmam visualmente a predominância das interações de dispersão, representadas pelas componentes verdes, enquanto as interações eletrostáticas são representadas pelas componentes vermelhas e a energia total pelas componentes azuis. De modo geral, os resultados indicam que as forças de dispersão constituem o principal fator de estabilização das estruturas, enquanto as contribuições eletrostáticas desempenham papel complementar. A maior energia de interação total observada para o complexo **2** está associada principalmente às suas maiores contribuições de dispersão e eletrostática, indicando um empacotamento cristalino mais fortemente estabilizado em relação ao complexo **1**.

CONCLUSÃO

Os complexos dinucleares de Pd(II) **1** e **2** foram obtidos e caracterizados, apresentando coordenação *N,S*-bidentada dos ligantes tiossemicarbazídicos e geometria quadrado-planar distorcida ao redor dos centros metálicos. A análise por difração de raios X confirmou as estruturas propostas e evidenciou a participação de ligações de hidrogênio e interações C–H···π na organização do empacotamento cristalino. As análises de superfície de Hirshfeld e dos gráficos de *fingerprint* mostraram que os contatos H···H e H···C são os principais responsáveis pelas interações intermoleculares, enquanto os contatos envolvendo Cl, N e S contribuem de forma complementar. Os cálculos de *energy framework* indicaram que as interações de dispersão constituem a principal contribuição para a estabilização dos cristais, com maior energia de interação total para o complexo **2**, indicando um empacotamento intermolecular mais fortemente estabilizado em comparação ao complexo **1**. Em conjunto, os resultados demonstram que a combinação de cristalografia, análise de Hirshfeld e *energy framework* fornece uma abordagem eficiente para compreender as relações entre estrutura molecular, interações intermoleculares e estabilidade cristalina em complexos de Pd(II).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq, à FAPEMIG e à CAPES pelo apoio financeiro. Agradecem também ao NCC/GridUnesp e ao CENAPAD-SP pela disponibilização dos recursos computacionais.

REFERÊNCIAS

AIT ELMACHKOURI, Y., IRROU, E., EL MONFALOUTI, H., MAZZAH, A., HOKELEK, T., MAGUE, J. T., TAHA, M. L., SEBBAR, N. K. Crystal structure, Hirshfeld surface analysis, crystal voids, interaction energy calculations and energy frameworks and DFT calculations of ethyl 2-cyano-3-(3-hydroxy-5-methyl-1H-pyrazol-4-yl)-3-phenylpropanoate. Acta Crystallogr. E, v. 80, n. 2, p. 240-246, 2024.

BOURHIS, L. J., DOLOMANOV, O. V., GILDEA, R. J., HOWARD, J. A. K., PUSCHMANN, H. The anatomy of a comprehensive constrained, restrained refinement program for the modern computing environment - Olex2 dissected. Acta Cryst. A, v. 71, n. 1, p. 59-75, 2015.

DOLOMANOV, O. V., BOURHIS, L. J., GILDEA, R. J., HOWARD, J. A. K., PUSCHMANN, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. J. Appl. Crystallogr., v. 42, n. 2, p. 339-341, 2009.

FARRUGIA, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An update. J. Appl. Cryst., v. 45, n. 4, p. 849-854, 2012.

GEETHAPRIYA, J., REXALIN DEVARAJ, A.,

GAYATHRI, K., SWADHI, R., ELANGOVAN, N., S.MANIVEL, SOWRIRAJAN, S., THOMAS, R. Solid state synthesis of a fluorescent Schiff base (E)-1-(perfluorophenyl)-N-(o-toly)methanimine followed by computational, quantum mechanical and molecular docking studies. Results Chem., v. 5, p. 100819, 2023.

JENSEN, K. Thiosemicarbazidverbindungen des zweiwertigen Palladiums und Platins. Z. Anorg. Allg. Chem., v. 221, p. 6-10, 2004.

JENSEN, K. A. Zur Konstitution der Thiosemicarbazidverbindungen des Nickels. Z. Anorg. Allg. Chem., v. 221, n. 1, p. 11-17, 1934.

JENSEN, K. A., RANCKE-MADSEN, E. Einige Komplexverbindungen der Thiosemicarbazide. Z. Anorg. Allg. Chem., v. 219, n. 3, p. 243-255, 1934.

LEOVAC, V. M., NOVAKOVIĆ, S. B. Versatile coordination chemistry of thiosemicarbazide and its non-Schiff base derivatives. J. Mol. Struct., v. 1314, p. 138721, 2024.

MACRAE, C. F., EDGINGTON, P. R., MCCABE, P., PIDCOCK, E., SHIELDS, G. P., TAYLOR, R., TOWLER, M., VAN DE STREEK, J. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. J. Appl. Crystallogr., v. 39, n. 3, p. 453-457, 2006.

PERVAIZ, M., SHAHIN, M., EJAZ, A., QURATULAIN, R., SAEED, Z., ASHRAF, A., RASHAD MAHMOOD KHAN, R., MAJID BUKHARI, S., ULLAH, S., YOUNAS, U. An overview of Aniline-Based Schiff base metal Complexes: Synthesis, characterization and biological activities - a review. Inorg. Chem. Commun., v. 159, p. 111851, 2024.

SPACKMAN, M. A., JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. CrystEngComm, v. 11, n. 1, p. 19-32, 2009.

THAKER, B. T., BARVALIA, R. S. Microwave assisted synthesis and characterization of unsymmetrical tetradentate Schiff base complexes of VO(IV) and MoO(V). Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., v. 84, n. 1, p. 51-61, 2011.

WOLFF, S. K.; GRIMWOOD, D. J.; MCKINNON, J. J.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M. A. CrystalExplorer 21.5. Perth: University of Western Australia, 2021.

YUSUF, T. L., OLADIPO, S. D., OLAGBOYE, S. A., ZAMISA, S. J., TOLUFASHE, G. F. Solvent-free synthesis of nitrobenzyl Schiff bases: Characterization, antibacterial studies, density functional theory and molecular docking studies. J. Mol. Struct., v. 1222, p. 128857, 2020.

DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ESCOPOLAMINA E BUTILESCOPOLAMINA EM AMOSTRAS DE BEBIDAS USANDO ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA

[1]Maria G. L. C. Silva1 (IC), [2]Thiago C. Oliveira (PQ), [1]Fernanda C. O. L. Martins (PQ), [2]Rodrigo A. A. Munoz (PQ) e [2]Eduardo M. Richter (PQ)

[1] Graduação em Engenharia Química da UFU
[2] Instituto de 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: mariagcabraleq@gmail.com

RESUMO. A escopolamina (SCP) e o butilbrometo de escopolamina (BuSCP) são alcaloides tropânicos com propriedades anticolinérgicas e efeitos sedativo-amnésicos que os tornam passíveis de uso como drogas facilitadoras de crimes (DFCs), por induzirem sedação, amnésia anterógrada e incapacitação da vítima. Ademais, a adição desses fármacos a bebidas já foi relatada na literatura. A maior disponibilidade do BuSCP no mercado farmacêutico brasileiro reforça a necessidade de métodos analíticos rápidos e sensíveis para sua detecção. Propõe-se aqui um método eletroanalítico baseado em voltametria de onda quadrada (SWV) com eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) para determinação simultânea de SCP e BuSCP em bebidas. Após ativação catódica, observaram-se picos de oxidação bem resolvidos em pH 8,0 (+0,9 V para SCP e +1,8 V para BuSCP), diferenciando os analitos mesmo na presença de etanol. Os resultados preliminares indicam o potencial do método para triagem forense rápida e em campo de DFCs.

Palavras-Chave: adulterantes; química forense; análise eletroquímica; triagem forense; toxicologia forense.

INTRODUÇÃO

A escopolamina (SCP), popularmente conhecida como "burundanga" ou "sopro do diabo", consiste em um alcaloide tropânico de elevado valor terapêutico (Yuan *et al.*, 2010). Suas marcantes propriedades anticolinérgicas, antimuscarínicas e parassimpaticolíticas modulam diversos sistemas corporais (Cherkaoui *et al.*, 1997; Yuan *et al.*, 2010).

No âmbito fisiológico periférico, esse bloqueio gera o quadro característico da síndrome anticolinérgica, que se reflete em secura das mucosas e da pele (boca e garganta secas), constipação intestinal, retenção urinária, bem como alterações cardiovasculares (queda ou aumento da frequência cardíaca - dependente da dose administrada) e visuais, como midríase e ciclоplegia (dilatação pupilar e perda de foco) (Uribe *et al.*, 2005).

No sistema nervoso central, ao inibir os receptores de acetilcolina em regiões estratégicas como o núcleo basal de Meynert, a droga interfere diretamente na consolidação de dados e memórias, sendo capaz de induzir episódios severos de amnésia em blocos (Uribe *et al.*, 2005).

Em virtude desse perfil farmacológico, o composto encontra respaldo clínico na analgesia obstétrica, na medicação pré-anestésica e no alívio de quadros espasmódicos e náuseas (Cherkaoui *et al.*, 1997; Yuan *et al.*, 2010). Por outro lado, seus marcantes efeitos sedativos e amnésicos tornam a substância passível de uso em contextos ilícitos ou predatórios (Yuan *et al.*, 2010).

Por sua vez, o butilbrometo de escopolamina (BuSCP), princípio ativo do medicamento Buscopan®, atua como antiespasmódico na musculatura lisa, sendo amplamente empregado no combate a cólicas intestinais, biliares e renais. Destacando sua importância para a saúde pública, o Brasil tornou-se, em março de 2026, pioneiro na América Latina na produção em larga escala deste composto, garantindo maior soberania e autonomia no abastecimento farmacêutico nacional (INAFF, 2026).

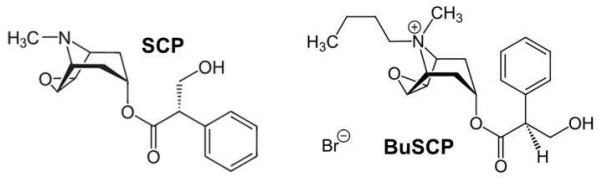
Todavia, vale analisar de perto os impactos dessa maior presença do BuSCP no mercado brasileiro. A ideia de ampliar a fabricação é garantir que mais pessoas tenham acesso ao tratamento, mas o aumento da oferta e a facilidade de compra também podem aumentar problemas conhecidos de uso indevido. O BuSCP é uma molécula quaternária que raramente cruza a barreira hematoencefálica em condições normais, o que limita sua atuação no sistema nervoso central. No entanto, pesquisas toxicológicas apontam que sua degradação

térmica pode levar à formação de SCP. É o que se observa, por exemplo, em relatos de uso indevido de comprimidos de Buscopan® por via inalatória em ambientes prisionais (Frascht *et al*., 2007). Usando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, os pesquisadores detectaram a presença de SCP na fumaça, nas cinzas e no filtro desses cigarros, resultado consistente com os relatos de detentos sobre os efeitos alucinógenos. A literatura forense relatou casos semelhantes em publicações diversas, registrando inclusive a morte de um interno por intoxicação associada à prática (Lawers 1983; Jalali, 2014).

Embora ambos os compostos apresentem mecanismo de ação semelhante, a principal diferença reside na capacidade de ultrapassar a barreira hematoencefálica. A SCP atravessa facilmente essa barreira, o que justifica a ocorrência de seus efeitos no sistema nervoso central (SNC). Em contrapartida, o BuSCP foi projetado para minimizar esse impacto no SNC, concentrando sua atuação nos receptores periféricos. (Hegedüs, 2016).

Essa diferença farmacológica pode ser mais bem compreendida a partir da análise comparativa das estruturas químicas de ambos os compostos, mostrada na Figura 1.

Figura 1. Estrutura química comparativa da escopolamina (SCP, amina terciária) e do butilbrometo de escopolamina (BuSCP, derivado de amônio quaternário).



Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2024).

Conforme ilustrado na Figura 1, a divergência estrutural entre as moléculas ocorre no átomo de nitrogênio do núcleo tropano. A SCP caracteriza-se como uma amina terciária que, pela ausência de carga permanente, apresenta maior lipofilicidade e capacidade de atravessar membranas lipídicas, como a barreira hematoencefálica; seu grupo nitrogenado de fraca basicidade confere-lhe um pK_a de 7,75. Em contrapartida, o BuSCP incorpora um grupo butila ao nitrogênio, convertendo-o em um composto de amônio quaternário dotado de carga positiva permanente em qualquer pH, acompanhado pelo ânion brometo (Ribeiro *et al.*, 2022). Até o momento, não existem trabalhos empregando técnicas voltamétricas para a determinação simultânea de SCP e BuSCP.

Diante dessas particularidades estruturais e do potencial de abuso ilícito/criminoso dessas substâncias, como fármacos facilitadores de estupro, popularmente conhecidos como “Boa noite, Cinderela”, este trabalho propõe um método eletroanalítico rápido e acessível para a detecção e quantificação de SCP e BuSCP em amostras de bebidas, utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) associado à voltametria de onda quadrada (SWV).

METODOLOGIA

Materiais e métodos

Todos os reagentes utilizados apresentavam pureza analítica e foram usados sem purificação prévia. Na Tabela 1 são listados os reagentes usados neste estudo com suas respectivas procedências.

Tabela 1 – Reagentes utilizados no presente trabalho e suas respectivas procedências.

Reagente	Origem	Pureza (%)
Ácido bórico	Panreac	99,8
Ácido acético	Synth	99,7
Ácido fosfórico	Synth	85,0
Ácido sulfúrico	Synth	98,0
Hidróxido de sódio	Panreac	99,0
BuSCP	Alkaloids Corporation	98,0
SCP	Sigma-Aldrich	98,0

Fonte: Autores (2026).

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (resistividade superior a 18 MΩ cm) obtida em sistema de purificação Direct-Q (Millipore). Para a preparação das soluções padrão de cada espécie, a quantidade adequada de sal foi dissolvida em água deionizada, obtendo uma solução estoque com concentração de 0,01 mol L^{-1}. A solução tampão Britton-Robinson (BR) foi preparada pela mistura dos ácidos bórico, acético e fosfórico, com concentração de 0,04 mol L^{-1} cada. Considerando a soma das concentrações dos componentes do tampão BR, foi estimada a concentração total de 0,12 mol L^{-1} para esse eletrólito. O pH foi ajustado com solução de NaOH 3,0 mol L^{-1} (Britton e Robinson, 1931).

Detecção voltamétrica

As análises voltamétricas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato µAUTOLAB tipo III (Metrohm Autolab BV, Utrecht, Holanda) interfaceado a um computador e controlado através do

software NOVA 2.17.

Eletrodo de trabalho

Em uma etapa preliminar, foram conduzidos estudos eletroquímicos utilizando eletrodos serigrafados de carbono (*screen-printed carbon electrodes*, SPE) como plataforma de trabalho, com o objetivo de avaliar sua adequação para a detecção simultânea da SCP e do BuSCP. Entretanto, os ensaios voltamétricos revelaram que o SPE foi capaz de gerar resposta eletroquímica apenas para SCP, não sendo observado sinal analítico correspondente para BuSCP dentro da janela de potencial acessível a esse material de eletrodo. Essa limitação pode ser atribuída à menor janela de potencial eletroquimicamente ativa do SPE, insuficiente para promover a oxidação da BuSCP, cujo processo eletroquímico demanda potenciais mais elevados. Diante dessa restrição, optou-se pela substituição pelo eletrodo de diamante dopado com boro (*boron-doped diamond*, BDD), material reconhecido por sua ampla janela de potencial, baixa corrente de fundo (*background*) e elevada estabilidade eletroquímica mesmo em potenciais mais anódicos/catódicos. Essas características permitiram alcançar os potenciais necessários para a detecção de ambos os analitos.

Dessa forma, os eletrodos BDD (área geométrica = 22,9 mm^2), utilizados foram adquiridos da empresa NeoCoat SA (La Chaux-de-Fonds, Suíça). Trata-se de placas a base de silício (0,7 x 0,7 cm) com espessura de aproximadamente 1,0 mm e cobertas com um fino filme de diamante (~1,2 µm) com nível de dopagem de boro de 8000 ppm (deposição química de vapor). Previamente à realização dos experimentos eletroquímicos, o eletrodo de BDD foi submetido a um processo pré-tratamento eletroquímico. Os modos de pré-tratamento utilizados nesse trabalho foram:

- Pré-tratamento anódico: aplicando corrente de +0,01 A, também por 1000 segundos, em meio de solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (Terashima *et al.*, 2003).
- Pré-tratamento catódico: aplicando corrente de -0,01 A, por 1000 segundos (0,044 A/cm^2) usando solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}(Salazar-Banda *et al.*, 2006).

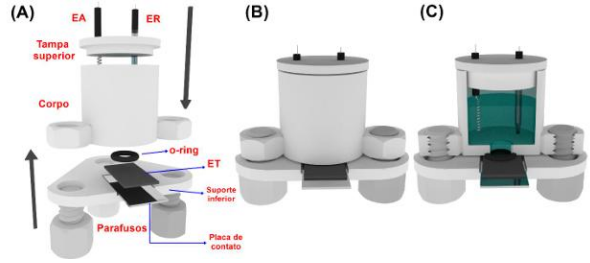
Eletrodo de referência e eletrodo auxiliar

O eletrodo de referência utilizado durante a realização do trabalho foi um minieletrodo de Ag|AgCl|$KCl_{(sat.)}$ (Pedrotti *et al.*, 1996). O eletrodo foi preparado no próprio laboratório pela eletrodeposição de AgCl sobre um fio de Ag através da aplicação de +0,3 V em meio de uma solução de HCl 0,10 mol L^{-1} durante uma hora. Após a deposição, o fio foi posicionado no interior de uma ponteira de micropipeta, preenchida com solução de KCl saturada e selada com uma membrana de bateria. Um fio de platina, com comprimento de 25 mm, foi utilizado como eletrodo auxiliar.

Célula eletroquímica e eletrodos

A célula eletroquímica utilizada (volume = 5 mL) foi construída em ABS utilizando uma impressora 3D do tipo FDM (GTMax 3D® Core A1 Campinas, Brasil). O filamento de ABS também foi adquirido da mesma empresa. A Figura 2 mostra o esquema da célula eletroquímica construída e seus componentes.

Figura 2. Célula impressa em 3D e eletrodos. (A) Todos os componentes da célula eletroquímica em detalhes (EA; eletrodo auxiliar, ER: eletrodo de referência; ET: eletrodo de trabalho); (B) célula montada e (C) corte transversal da célula com eletrodos e eletrólito.



Fonte: Castro (2022).

Procedimento Experimental

A voltametria de onda quadrada (SWV) foi selecionada para a realização deste trabalho devido à sua elevada velocidade e superior sensibilidade analítica em comparação a outras técnicas pulsadas. Os parâmetros operacionais da técnica (incremento de potencial, amplitude e frequência) foram posteriormente otimizados para maximizar a intensidade do sinal analítico e a sensibilidade do método, mantendo a consistência do perfil eletroquímico observado.

A solução de branco utilizada neste trabalho foi composta por 4,75 mL de tampão Britton-Robinson (BR) e 250 μL de cachaça a 5% (v/v). A escolha dessa composição fundamenta-se na necessidade de aproximar a matriz de trabalho das condições reais de análise. Dessa forma, buscou-se avaliar e compensar eventuais interferências decorrentes da oxidação eletroquímica do etanol (presente na amostra) sobre os sinais voltamétricos obtidos, evitando que essa contribuição fosse erroneamente atribuída aos analitos de interesse. Cabe ressaltar que a presença de etanol na matriz representa apenas um exemplo dentre os possíveis interferentes eletroativos a serem considerados na validação do método. Outras substâncias comumente presentes em

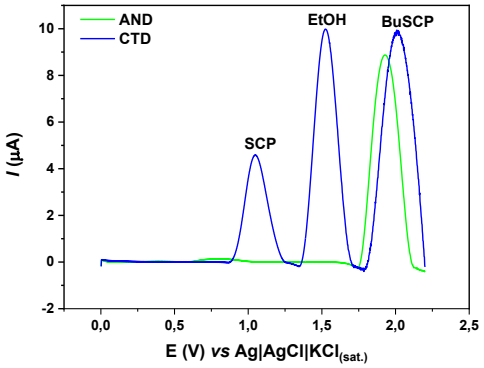
matrizes reais, como a cafeína, também podem apresentar atividade eletroquímica na mesma faixa de potencial de trabalho, sendo igualmente relevantes para estudos de interferência (da Costa Oliveira, 2019). Ademais, é importante destacar que tanto o pH quanto a composição da matriz da amostra podem exercer influência significativa sobre a resposta eletroanalítica, alterando parâmetros como potencial de pico, intensidade de corrente e resolução entre sinais sobrepostos (Oliveira, 2019). Assim, a caracterização do comportamento do método frente a diferentes condições de pH e matrizes torna-se etapa fundamental para assegurar sua seletividade e aplicabilidade em amostras reais.

Desse modo, a sequência experimental adotada após a ativação da superfície do eletrodo consistiu na estabilização do BDD na solução do branco por voltametria cíclica (velocidade de varredura 50 mV/s, incremento de potencial 5 mV ,10 ciclos no intervalo de potencial de +0,6 V a +2,05 V), aplicação de voltametria de pulso diferencial (velocidade de varredura: 20 mV/s, amplitude: 25 mV; incremento de potencial: 4 mV; 3 varreduras no intervalo de potencial de +0,6 V a +2,05 V). Medição por voltametria de onda quadrada (f = 40 s^{-1}, a = 50 mV, ΔEs = 2 mV, 3 varreduras no intervalo de potencial de +0,6 V a +2,05 V) para a efetiva detecção dos analitos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram realizados estudos por voltametria de onda quadrada para identificar a condição de ativação da superfície mais adequada, em pH maior que o pKa das moléculas em estudo, de acordo com a Figura 3.

Figura 3. Voltamogramas de onda quadrada de soluções contendo 5% (v/v) de amostra de bebida alcoólica em B-R 0,04 mol L^{-1} pH 9 após a ativação catódica (linha azul) e anódica (linha verde). Os parâmetros utilizados na SWV foram: f = 40 s^{-1}, a = 50 mV, ΔEs = 2 mV.

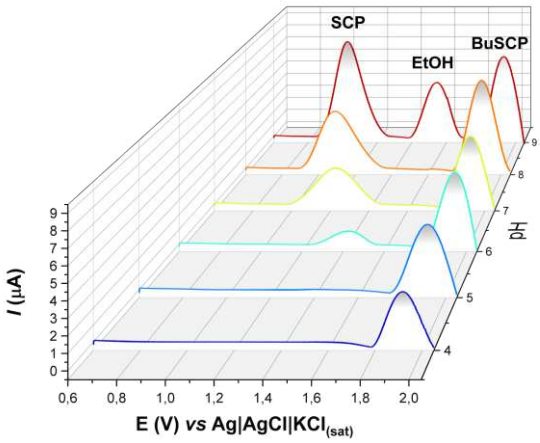


Fonte: Autores (2026).

Como ilustra a Figura 3, a ativação catódica do eletrodo de BDD possibilitou a diferenciação nítida de todos os compostos presentes na amostra de bebida alcoólica, evidenciando três picos voltamétricos bem resolvidos e atribuídos, respectivamente, à escopolamina (SCP, ≈ 1,0 V), ao etanol (EtOH, ≈ 1,4 V) e ao BuSCP (≈ 2,0 V vs. Ag|AgCl|$KCl_{(sat.)}$). Esse resultado indica que o tratamento catódico foi eficaz em favorecer os processos de oxidação dos dois analitos, com boa separação entre os potenciais de pico. Em contrapartida, sob ativação anódica, o voltamograma obtido exibe apenas um pico voltamétrico, de forma que não é possível a detecção seletiva dos analitos. Dessa forma, os resultados demonstram que a etapa de pré-tratamento eletroquímico exerce influência determinante sobre a resposta analítica do eletrodo de trabalho, sendo a ativação catódica a condição mais adequada para a determinação simultânea de SCP, e BuSCP nas condições experimentais avaliadas.

Uma vez determinado o melhor tratamento da superfície do eletrodo, o estudo do pH foi conduzido para avaliar o efeito do pH na resposta eletroquímica obtida para os analitos em questão, como mostra a Figura 4.

Figura 4. Voltamogramas de onda quadrada de soluções contendo 2,5% (v/v) de amostra de bebida alcoólica em B-R 0,04 mol L^{-1} após a adição de 2 x 10^{-4} mol L^{-1} de SCP e BuSCP. Parâmetros SWV: f = 40 s^{-1}, a = 50 mV e ΔEs = 2 mV. ET: BDD; ER: Ag|AgCl|KCl$_{(sat)}$; EA: Fio de Pt.



Fonte: Autores (2026).

Em valores de pH < 6,0, SCP e BuSCP não puderam ser diferenciados devido à sobreposição de seus picos de oxidação em aproximadamente +1,8 V. Um pico de oxidação do SCP foi observado em pH 6,0 (+1,4 V) e deslocou-se para potenciais menos positivos à medida que o pH aumentava, um comportamento que evidencia a influência do pH sobre o processo de oxidação da SCP. O pico de +1,4 V (pH 9,0) corresponde à oxidação do etanol presente em amostras alcoólicas. Assim, a seleção do pH de trabalho considerou não apenas as respostas eletroquímicas individuais dos analitos, mas também sua discriminação na presença da matriz alcoólica. Consequentemente, pH 8,0 foi selecionado como condição ótima para a diferenciação voltamétrica de SCP e BuSCP, resultando em picos de oxidação bem definidos a +0,9 V para SCP e a +1,8 V para BuSCP (*vs.* Ag|AgCl|KCl$_{(sat.)}$).

CONCLUSÃO

Os resultados preliminares obtidos indicam que o eletrodo BDD com tratamento catódico, associado à SWV, é promissor para a triagem eletroquímica rápida de SCP e BuSCP em bebidas, apresentando picos de oxidação bem definidos em valores de pH acima de 6,0. Essa estratégia também apresenta potencial para análises portáteis e em campo. As próximas etapas do estudo consistem na otimização dos parâmetros voltamétricos, avaliação das figuras de mérito do método proposto (faixa linear, repetibilidade, LD e LQ), e na quantificação de SCP e BuSCP em amostras de bebidas alcoólicas e não alcoólicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias em Segurança Pública (INCT-SP) e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanalítica (INCTBio-LK).

REFERÊNCIAS

BRITTON, H. T. S.; ROBINSON, R. A. CXCVIII. Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. Journal of the Chemical Society, n. 0, p. 1456–1462, 1931.

CASTRO, S. V. F. Desenvolvimento de metodologias de análises residuográficas de interesse forense utilizando folhas de grafite e eletrodos impressos em 3D como amostradores/sensores eletroquímicos. 2022. 173 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.

CHERKAOUI, S.; MATEUS, L.; CHRISTEN, P.; VEUTHEY, J. L. Development and validation of a capillary zone electrophoresis method for the determination of atropine, homatropine and scopolamine in ophthalmic solutions. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, v. 696, p. 283–290, 1997.

DA COSTA OLIVEIRA, T., SANTANA, M. H., BANKS, C. E., MUNOZ, R. A. A., & RICHTER, E. M. Electrochemical portable method for *on-site* screening of scopolamine in beverage and urine samples. *Electroanalysis*, *31*(3), 567-574, 2019.

FRASCHT, M.; SCHNEIDER, S.; SCHUMAN, M.; WENNIG, R. Formation of Scopolamine from N-Butyl-Scopolammonium Bromide in Cigarettes. Journal of Analytical Toxicology, v. 31, n. 4, p. 220–223, 2007.

HEGEDŰS, N. Scopolamine-based pharmacological MRI model for testing procognitive agents. 2016. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) – Semmelweis University, Doctoral School of Pharmaceutical Sciences, Budapest, 2016.

INSTITUTO NACIONAL DE ASSISTÊNCIA FARMACÊUTICA E FARMACOECONOMIA

(INAFF). Brasil avança na produção nacional da escopolamina, o insumo farmacêutico ativo (IFA) do buscopan. 20 abr. 2026. Disponível em: https://www.inaff.org.br/noticias/brasil-avanca-na-producao-nacional-da-escopolamina-o-insumo-farmaceutico-ativo-ifa-do-buscopan/. Acesso em: ago. 2026.

JALALI, F., AFSHARI, R., & BABAEI, A. Smoking crushed hyoscine/scopolamine tablets as drug abuse. *Substance use & misuse*, *49*(7), 793-797. 2014.

LAUWERS, L. F., R. DAELEMANS, L. BAUTE, AND H. VERBRAEKEN. Scopolamine intoxications. *Intensive care medicine* 9, no. 5: 283-285. 1983.

OLIVEIRA, T. D. C. Determinação de escopolamina em bebidas e urina empregando voltametria de onda quadrada e eletroforese capilar. 2019. 192 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. Electroanalysis, v. 8, n. 7, p. 673–675, 1996.

RIBEIRO, M. M. A. C.; BARRETO, D. N.; PETRUCI, J. F. S.; RICHTER, E. M. Simultaneous determination of scopolamine and butylscopolamine in pharmaceutical and beverage samples by capillary zone electrophoresis. Microchemical Journal, v. 172, p. 106985, 2022.

SALAZAR-BANDA, G. R.; ANDRADE, L. S.; NASCENTE, P. A. P.; PIZANI, P. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. On the changing electrochemical behaviour of boron doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. Electrochimica Acta, v. 51, n. 22, p. 4612–4619, 2006.

TERASHIMA, C.; RAO, T. N.; SARADA, B. V.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. Direct Electrochemical Oxidation of Disulfides at Anodically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrodes. Analytical Chemistry, v. 75, n. 7, p. 1564–1572, 2003.

URIBE, M.; MORENO, C. L.; ZAMORA, A.; ACOSTA, P. Perfil epidemiológico de la intoxicación con burundanga en la clínica Uribe Cualla S.A. de Bogotá, D.C. Acta Neurológica Colombiana, v. 21, p. 197–201, 2005.

YUAN, B.; ZHENG, C.; TENG, H.; YOU, T. Simultaneous determination of atropine, anisodamine, and scopolamine in plant extract by nonaqueous capillary electrophoresis coupled with electrochemiluminescence and electrochemistry dual detection. Journal of Chromatography A, v. 1217, p. 171–174, 2010.

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE PLUMA TÉRMICA DE CONVECÇÃO NATURAL UTILIZANDO FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD)

[1]Pedro Paulo N. Mendonça, [2]Rafael A. Figueiredo e [3]João J. R. Damasceno

[1] *Discente do curso de graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia.*
[2] *Professor do Instituto de Matemática e Estatística da Universidade Federal de Uberlândia.*
[3] *Professor da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.*

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

e-mail: ppjmendonca@ufu.br

RESUMO. Este trabalho investiga, via simulações de Fluidodinâmica Computacional, a formação de plumas térmicas por convecção natural ao redor de um bloco aquecido em domínio bidimensional. O modelo, baseado nas equações de conservação da massa, da quantidade de movimento linear e da energia com a aproximação de Boussinesq, foi discretizado pelo Método das Diferenças Finitas em malha deslocada do tipo MAC, com acoplamento pressão-velocidade via Método da Projeção. Um estudo de convergência indicou a malha 100×200 como adequada, adotada nas demais simulações. A análise para números de Rayleigh entre 10^2 e 10^5 mostrou que seu aumento intensifica o transporte advectivo, promovendo a transição de um regime difusivo para a formação de uma pluma ascendente bem definida. A evolução temporal para $\mathrm{Ra} = 10^5$ revelou uma pluma oscilante, com formato de "cogumelo", associado a vórtices contrarrotativos, evidenciando a consistência física do modelo numérico empregado.

Palavras-Chave: número de Rayleigh, aproximação de Boussinesq, malha deslocada, método da projeção, transferência de calor.

INTRODUÇÃO

A Fluidodinâmica Computacional (CFD, do inglês *Computational Fluid Dynamics*) constitui uma área da Mecânica dos Fluidos dedicada à utilização de métodos numéricos e computacionais para a solução das equações que descrevem o comportamento de escoamentos, com ou sem transferência de calor. A resolução numérica dessas equações permite determinar a distribuição de grandezas de interesse, como velocidade, pressão e temperatura, ao longo do domínio de escoamento. Dessa forma, a simulação computacional possibilita a investigação de fenômenos físicos e a avaliação de diferentes configurações de projeto, reduzindo, em determinadas aplicações, a necessidade de protótipos e de extensas campanhas experimentais (Maliska, 2017).

Historicamente, o desenvolvimento da Mecânica dos Fluidos esteve fortemente associado à observação experimental e à formulação de modelos macroscópicos para a descrição dos escoamentos (Tokaty, 1994). Com o avanço da engenharia e das aplicações industriais, tornou-se necessário compreender de forma mais aprofundada a interação entre escoamento, temperatura e transferência térmica. Esses fenômenos apresentam elevada complexidade física e matemática, dificultando a obtenção de soluções analíticas para as equações de conservação e motivando o desenvolvimento de métodos numéricos para sua investigação.

Em CFD, as equações diferenciais que governam o fenômeno físico são discretizadas por meio de métodos numéricos, como o Método das Diferenças Finitas, o Método dos Volumes Finitos e o Método dos Elementos Finitos (Fortuna, 2000). A discretização do domínio e das equações transforma o problema diferencial contínuo em um sistema de equações algébricas, geralmente de grande dimensão, cuja solução fornece uma aproximação numérica das variáveis de interesse nos pontos discretizados do domínio.

No contexto da convecção natural, é possível analisar os efeitos de flutuabilidade sobre um fluido inicialmente em repouso. Esse fenômeno decorre das variações de massa específica provocadas por diferenças de temperatura, que resultam no desbalanço entre as forças gravitacionais e de empuxo local do fluido (Silveira-Neto, 2020). A convecção natural está presente em diversas aplicações da Engenharia, como no resfriamento de componentes eletrônicos, na dissipação de calor em equipamentos industriais e em fenômenos cotidianos, como a ascensão da fumaça e do ar aquecido por uma chama.

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo

investigar, por meio de simulações numéricas, a formação e o desenvolvimento de uma pluma térmica decorrente da convecção natural, analisando a influência dos parâmetros físicos que governam o fenômeno. Para isso, foram realizadas simulações computacionais do escoamento e da transferência de calor, buscando caracterizar o comportamento termo-fluidodinâmico e a evolução da pluma térmica ao longo do tempo.

METODOLOGIA

Modelo Físico Conceitual

O domínio analisado neste trabalho consiste em um sistema bidimensional, definido em coordenadas cartesianas x e y. Inicialmente, o domínio é preenchido por um fluido em repouso, com temperatura uniforme de 20 °C e propriedades físicas consideradas constantes. O domínio possui geometria retangular, com dimensões de 4×10 m, contendo em seu interior um obstáculo quadrado de lado 1 m. No instante $t = 0$, o obstáculo é mantido a uma temperatura constante de 30 °C, estabelecendo uma diferença de temperatura de 10 °C em relação ao fluido circundante, enquanto as paredes externas do domínio são termicamente isoladas.

As paredes externas do domínio e as superfícies do obstáculo são consideradas estacionárias e submetidas à condição de não deslizamento. Dessa forma, a velocidade do fluido é nula nessas fronteiras. O aquecimento do obstáculo promove a transferência térmica para o fluido e, devido às diferenças de massa específica decorrentes da variação de temperatura, pode induzir o movimento do fluido por convecção natural.

Modelo Matemático Diferencial

O modelo matemático empregado neste trabalho é constituído pelas equações de conservação da energia térmica, da quantidade de movimento linear e da massa. Para o balanço de energia térmica, considera-se um escoamento incompressível e desprezam-se os efeitos da transformação viscosa sobre a geração de energia térmica, resultando na Equação 1. Para o balanço da quantidade de movimento linear, considera-se um escoamento incompressível e adota-se a aproximação de Boussinesq para a representação dos efeitos de flutuabilidade, conforme apresentado na Equação 2. O sistema é complementado por uma equação de estado linearizada para a massa específica em função da temperatura e do coeficiente térmico de expansão volumétrica (Bird *et al.*, 2002). Além disso, a equação da continuidade para um escoamento incompressível é expressa pela condição de divergente nulo do campo de velocidades, resolvida de forma implícita a partir do Método da Projeção (Figueiredo, 2016).

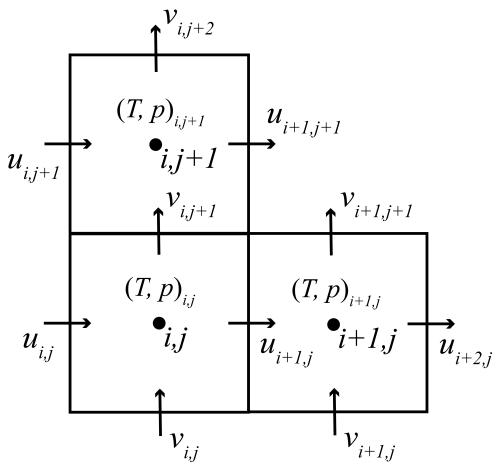
$$\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathrm{T} = \alpha_0 \nabla^2 \mathrm{T} \tag{1}$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_0}\nabla p + \nu_0 \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{g}[1 - \beta(\mathrm{T} - \mathrm{T}_0)] \tag{2}$$

Modelo Numérico

O domínio computacional foi discretizado utilizando o Método MAC, com uma malha deslocada (*staggered grid*), conforme proposto por Harlow e Welch (1965). Nessa abordagem, as componentes do campo de velocidade são armazenadas nas faces das células, enquanto as grandezas escalares, como pressão e temperatura, são armazenadas nos centros das células, conforme exposto na Figura 1. Essa disposição favorece o acoplamento entre pressão e velocidade e permite a imposição adequada da equação da continuidade.

Figura 1: Constituição de múltiplas células em uma malha MAC.



Fonte: Autoria própria.

As equações de balanço foram discretizadas pelo Método das Diferenças Finitas. Para a derivada temporal, empregou-se uma aproximação por diferenças progressivas de primeira ordem, em que (n) representa o passo de tempo atual e $(n+1)$ o passo de tempo a ser calculado, enquanto os termos difusivos foram discretizados por diferenças centrais de segunda ordem. Para os termos advectivos, foi empregado um esquema híbrido do tipo *upwind*, conforme apresentado por Fortuna (2000).

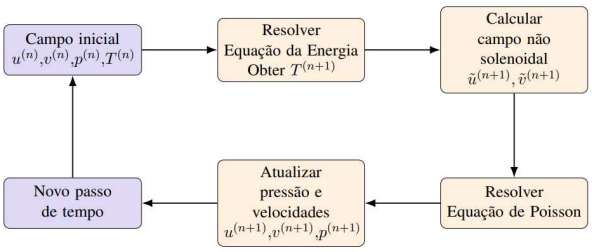
O acoplamento entre os campos de pressão e velocidade foi realizado por meio do Método da Projeção.

Inicialmente, calcula-se um campo de velocidade intermediário, $\tilde{\mathbf{v}}^{(n+1)}$, que, em geral, não satisfaz a condição de incompressibilidade, sem considerar a correção de pressão no passo de tempo corrente. Em seguida, determina-se a variável de correção da pressão, $\Psi^{(n+1)}$, por meio da solução da equação de Poisson, apresentada na Equação 3. A partir dessa variável, realiza-se a correção do campo de velocidade, projetando-o sobre o espaço de campos solenoidais e garantindo o atendimento à equação da continuidade, $\nabla \cdot \mathbf{v}^{(n+1)} = 0$ (Chorin e Marsden, 1993; Figueiredo, 2016).

$$\nabla^2 \Psi^{(n+1)} = \rho_0 \nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}^{(n+1)} \tag{3}$$

Os sistemas lineares resultantes da discretização das equações foram resolvidos por meio de um método iterativo, empregando o método de Gauss–Seidel com fator de sobre-relaxação para acelerar a convergência do processo iterativo (Burden *et al.*, 2017). O fator de sobre-relaxação foi definido em 1,95 para a solução da equação de Poisson e em 1,4 para a solução da equação de balanço da energia térmica. A Figura 2 apresenta a estrutura geral do algoritmo empregado na resolução numérica das equações de balanço, implementado em linguagem *C*, conforme apresentado em Mendonça (2026). Após a obtenção dos resultados, o tratamento e a visualização dos dados foram realizados utilizando o software *ParaView 5.13.3*.

Figura 2: Estrutura geral do algoritmo de solução empregado neste trabalho.



Fonte: Autoria própria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de investigar a influência das propriedades físicas sobre a formação da pluma térmica, mantendo-se constante a diferença de temperatura entre o bloco e o fluido, o problema foi analisado com base no número de Rayleigh. Esse número adimensional mede a intensidade da convecção natural impulsionada pela flutuabilidade, isto é, pelos efeitos térmicos que promovem variações locais de densidade no fluido e, consequentemente, geram o desbalanço de forças responsáveis pelo movimento advectivo do escoamento (Bird *el al.*, 2002; Silveira-Neto, 2020). Dessa forma, o número de Rayleigh relaciona a intensidade dos efeitos de flutuabilidade, representados pela aceleração gravitacional ($|\mathbf{g}|$), pelo coeficiente de expansão térmica (β) e pela diferença de temperatura entre bloco e meio resfriado (ΔT), aos efeitos difusivos, caracterizados pela viscosidade cinemática (ν_0) e pela difusividade térmica (α_0). Para a configuração analisada, o número de Rayleigh é definido pela Equação 4. O comprimento característico adotado foi o comprimento do lado do bloco, $L = 1\,m$.

$$\mathrm{Ra} = \frac{\beta |\mathbf{g}| L^3 \Delta \mathrm{T}}{\nu_0 \alpha_0} \tag{4}$$

Convergência de Malha

Inicialmente, investigou-se a influência do refinamento da malha sobre a solução numérica. Para um número de Rayleigh fixado em $Ra = 10^3$, acompanhou-se a evolução temporal do problema até o instante $t = 20\,\mathrm{s}$. Foram consideradas quatro discretizações espaciais, correspondentes às malhas 12×25, 25×50, 50×100 e 100×200. A partir dessas simulações, foram obtidos os valores máximos das componentes da velocidade nas direções x e y em todo o domínio, apresentados na Tabela 1, juntamente com os respectivos erros relativos (ER), calculados em relação à malha imediatamente mais refinada. Com base nos resultados obtidos, adotou-se a malha 100×200 para as demais simulações deste trabalho.

Tabela 1: Influência do refinamento da malha sobre as velocidades máximas no domínio.

Malha	$u_{\max}$ (m/s)	ER (%)	$v_{\max}$ (m/s)	ER (%)
100×200	0,0793	–	0,1560	–
50×100	0,0733	7,56	0,1422	8,84
25×50	0,0571	22,14	0,1124	20,99
12×25	0,0264	53,72	0,0898	20,04

Fonte: Autoria própria.

Observa-se, na Tabela 1, que o refinamento da malha exerce influência significativa sobre os valores máximos das componentes da velocidade. De modo geral, tanto $u_{\max}$ quanto $v_{\max}$ apresentam aumento sistemático com o refinamento espacial, indicando que as malhas mais grosseiras subestimam a intensidade do escoamento. Esse comportamento é particularmente evidente para $u_{\max}$, cuja diferença relativa entre as malhas 12×25 e 25×50 é de aproximadamente 53,72%, enquanto, para $v_{\max}$, a diferença correspondente é de 20,04%. Esses resultados evidenciam que as malhas mais grosseiras não

possuem resolução espacial suficiente para representar adequadamente os gradientes de velocidade associados ao escoamento induzido pela convecção natural.

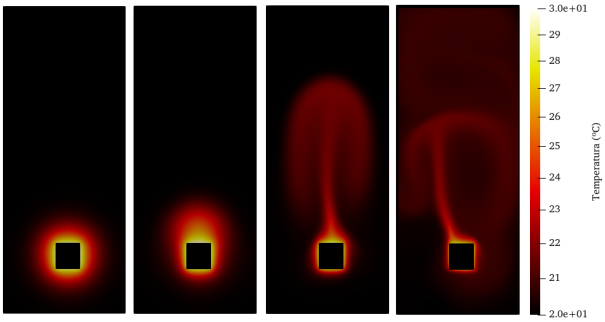
Por outro lado, observa-se uma redução significativa das diferenças entre resultados à medida que a malha é refinada. Entre as malhas 50×100 e 100×200, os erros relativos são reduzidos para 7,56% em $u_{\max}$ e 8,84% em $v_{\max}$. Embora ainda sejam observadas diferenças não desprezíveis, a redução dos erros em relação às malhas mais grosseiras indica uma tendência de convergência da solução com o refinamento da discretização espacial.

Influência dos Efeitos de Flutuabilidade na Formação da Pluma Térmica

Realizaram-se simulações transientes para diferentes números de Rayleigh, Ra $= 10^2$, 10^3, 10^4 e 10^5, a fim de investigar a influência dos efeitos de flutuabilidade sobre a transferência de calor e a formação da pluma térmica. Após 20 s de simulação, foram obtidos os campos de temperatura apresentados na Figura 3.

Inicialmente, para Ra $= 10^2$, observa-se uma distribuição de temperatura predominantemente difusiva, com pouca influência do movimento do fluido sobre o transporte térmico. Nessa condição, os efeitos de flutuabilidade são relativamente pouco intensos em comparação aos efeitos de difusão térmica, de modo que o escoamento induzido pelo aquecimento do bloco apresenta baixa capacidade de modificar significativamente a distribuição de temperatura. Como consequência, o calor se difunde a partir das superfícies do bloco aquecido de maneira aproximadamente simétrica, sem a formação evidente de uma pluma térmica na região superior do obstáculo.

Figura 3: Campos de temperatura após 20 segundos de simulação para diferentes Ra.



Fonte: Autoria própria.

Para Ra $= 10^3$, observa-se uma maior influência do transporte advectivo sobre a distribuição de temperatura. O aumento do número de Rayleigh representa uma intensificação relativa dos efeitos de flutuabilidade em relação à difusão térmica, resultando em um escoamento ascendente capaz de transportar parte da energia térmica para as regiões superiores do domínio. Dessa forma, a distribuição de temperatura deixa de apresentar comportamento predominantemente difusivo e passa a apresentar uma assimetria associada ao movimento do fluido, com maior concentração de calor na região localizada acima do bloco aquecido.

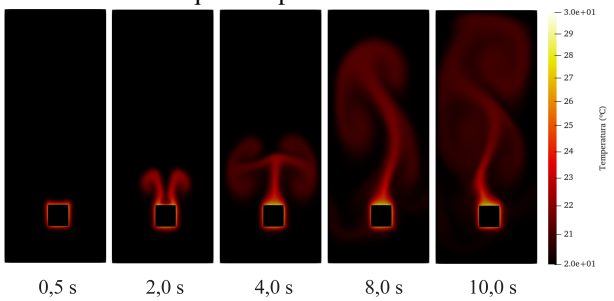
Para Ra $= 10^4$ e 10^5, a intensificação dos efeitos de flutuabilidade torna o transporte advectivo progressivamente mais importante, favorecendo a formação de uma pluma térmica mais definida na região superior ao bloco. Nesses casos, o escoamento ascendente transporta uma quantidade cada vez maior de energia térmica para as regiões superiores do domínio, produzindo uma distribuição de temperatura alongada na direção vertical. Embora a difusão térmica continue atuando no transporte de energia e seja fundamental para a determinação dos gradientes térmicos, sua contribuição relativa ao transporte advectivo torna-se progressivamente menor com o aumento de Ra (Bird *et al.*, 2002).

Avaliação da Evolução Temporal da Pluma Térmica

A fim de compreender o fenômeno da formação da pluma térmica, avaliaram-se temporalmente os campos de distribuição de temperatura e os perfis de velocidade para Ra $= 10^5$. A partir da Figura 4, observa-se que, inicialmente, a transferência de calor ocorre predominantemente por difusão, formando uma fina camada térmica ao redor do bloco aquecido. À medida que a temperatura do fluido aumenta, sua densidade diminui, dando origem aos efeitos de flutuabilidade previstos pela aproximação de Boussinesq. Como consequência, estabelece-se uma pluma térmica ascendente, responsável por transportar energia para as regiões superiores do domínio.

Nos primeiros instantes, observa-se também a formação de pequenas regiões de recirculação nas laterais da pluma. Essas estruturas surgem devido ao intenso cisalhamento entre o fluido aquecido ascendente e o fluido frio praticamente estacionário, promovendo o entranhamento do fluido ambiente. Com o avanço do tempo, a pluma torna-se mais contínua e alongada, enquanto o fluido aquecido se espalha pela parte superior do domínio, caracterizando um regime progressivamente dominado pela advecção induzida pela flutuabilidade. Esse regime é altamente instável, ou seja, sensível a condições de contorno, condições iniciais e até mesmo ao refino da malha, de modo que os perfis de velocidade formados resultam em uma pluma térmica ascendente e oscilante.

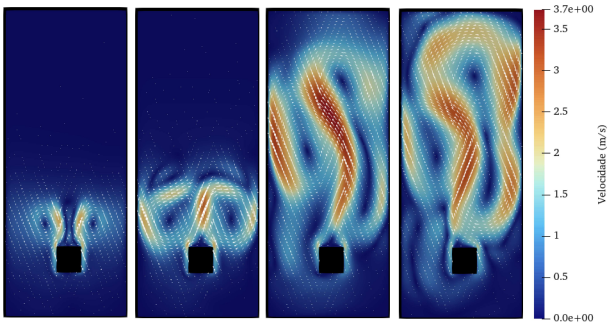
Figura 4: Evolução temporal do campo de temperaturas durante a convecção natural em torno de um bloco aquecido para Ra = 10^5.



Fonte: Autoria própria.

A pluma térmica adquire o formato característico frequentemente denominado "cogumelo", quando visualizado de forma tridimensional. A formação dessa estrutura está diretamente relacionada ao campo de velocidades mostrado na Figura 5. À medida que o fluido aquecido ascende, ocorre o entranhamento do fluido mais frio pelas laterais da pluma, formando pares de regiões recirculantes que promovem sua expansão transversal. Como consequência, a região superior da pluma alarga-se progressivamente, enquanto sua base permanece estreita junto ao bloco aquecido, originando o formato característico observado (Incropera *et al.*, 2011).

Figura 5: Evolução temporal do perfil de velocidades durante a convecção natural em torno de um bloco aquecido para Ra = 10^5.

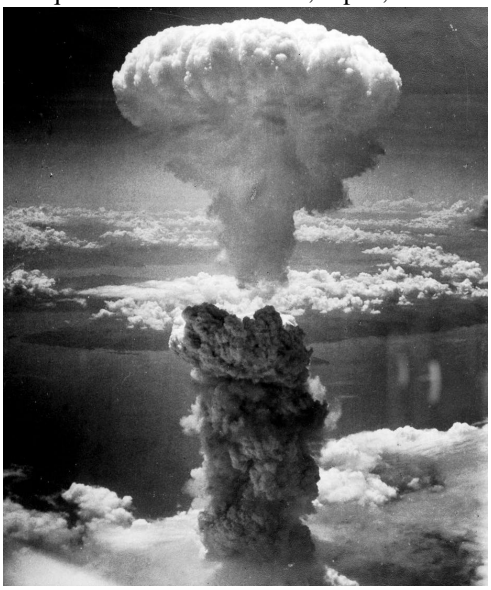


Fonte: Autoria própria.

Além disso, é possível observar que as recirculações vizinhas, ou seja, que dividem uma interface entre si, possuem sentidos inversos. Essa característica física é amplamente observada na natureza (Tokaty, 1994) e contribui para a formação das plumas térmicas. Além disso, evidencia a consistência física do método numérico-computacional aplicado.

Tais fenômenos não se restringem a estudos teóricos ou simulações computacionais, estando presentes em diversos fenômenos observados na natureza e em aplicações de engenharia. A Figura 6 mostra a formação da nuvem em formato de "cogumelo" produzida após a explosão da bomba nuclear Little Boy sobre a cidade de Hiroshima. Nos instantes subsequentes à explosão, a enorme quantidade de energia liberada elevou a temperatura dos gases para valores da ordem de milhares de graus Celsius, produzindo uma intensa pluma térmica. A grande diferença de temperatura entre os gases aquecidos e a atmosfera gera fortes efeitos de flutuabilidade, promovendo a ascensão da pluma, o entranhamento do ar ambiente e a formação das regiões recirculantes responsáveis pelo formato característico da nuvem. Neste fenômeno há ainda a presença de gradientes de concentração, transferência de massa, condensação de vapor d'água e, eventualmente, efeitos turbulentos (Bird *et al.*, 2002). Entretanto, considerando as simplificações adotadas no presente modelo, o comportamento obtido reproduz qualitativamente a formação e a evolução de plumas térmicas observadas em sistemas físicos reais.

Figura 6: Nuvem em formato de cogumelo formada após o ataque nuclear a Hiroshima, Japão, em 1945.



Fonte: U.S. National Archives (1945).

CONCLUSÃO

Este trabalho investigou, através Fluidodinâmica Computacional, a formação e o desenvolvimento de uma pluma térmica decorrente da convecção natural em torno de um bloco aquecido, avaliando o comportamento termo-fluidodinâmico do sistema e a influência dos principais parâmetros físicos envolvidos.

O estudo de convergência de malha demonstrou que a resolução espacial influencia diretamente a acurácia da solução, com as malhas mais grosseiras subestimando sistematicamente as velocidades máximas do escoamento. A redução progressiva dos erros relativos

entre as malhas de 50×100 e 100×200 indicou uma tendência de convergência, justificando a adoção da malha de 100×200 nas demais simulações.

A análise do número de Rayleigh (*Ra*) evidenciou sua influência sobre o mecanismo predominante de transporte térmico. Para baixos valores de *Ra*, a difusão térmica prevaleceu sobre a advecção, resultando em uma distribuição de temperatura aproximadamente simétrica e sem formação evidente de pluma. Com o aumento de *Ra*, o fortalecimento dos efeitos de flutuabilidade em relação à difusão favoreceu o desenvolvimento de uma pluma térmica progressivamente mais definida e alongada na direção vertical, conforme observado para $Ra = 10^4$ e 10^5.

Para $Ra = 10^5$, a análise temporal permitiu acompanhar a formação da pluma desde um estágio inicial dominado pela difusão até o estabelecimento de um escoamento ascendente instável, caracterizado por oscilações e pela formação de uma estrutura em formato de "cogumelo", associada à presença de pares de vórtices contrarrotativos nas laterais da pluma. Esse comportamento é consistente com o esperado para escoamentos de convecção natural dominados pelos efeitos de flutuabilidade, conferindo consistência física aos resultados obtidos. Dessa forma, os resultados obtidos atendem aos objetivos propostos e demonstram a capacidade da metodologia numérico-computacional empregada em representar o fenômeno investigado.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Aristeu da Silveira Neto, pelas contribuições na formação do autor que resultaram na discussão dos resultados deste trabalho.

NOMENCLATURA

Letras Latinas

ER:	erro relativo	[%]
g:	vetor aceleração gravitacional	[m/s^2]
i:	índice de discretização espacial na direção x	[-]
j:	índice de discretização espacial na direção y	[-]
L:	comprimento característico (lado do bloco aquecido)	[m]
n:	índice do passo de tempo	[-]
p:	pressão	[Pa]
Ra:	número de Rayleigh	[-]
t:	tempo	[s]
T:	temperatura	[K]
T_0:	temperatura de referência	[K]
u:	componente da velocidade na direção x	[m/s]
ũ:	componente não solenoidal da velocidade na direção x	[m/s]
u_{max}:	valor máximo da componente de velocidade em x	[m/s]
v:	componente da velocidade na direção y	[m/s]
v:	vetor velocidade	[m/s]
ṽ:	componente não solenoidal da velocidade na direção y	[m/s]
v_{max}:	valor máximo da componente de velocidade em y	[m/s]
x, y:	coordenadas cartesianas	[m]

Letras Gregas

α_0:	difusividade térmica	[m^2/s]
β:	coeficiente de expansão térmica volumétrica	[K^{-1}]
ΔT:	diferença de temperatura característica	[K]
ν_0:	viscosidade cinemática	[m^2/s]
ρ_0:	massa específica de referência	[kg/m^3]
Ψ:	potencial de correção de pressão	[Pa·s]
ω:	fator de sobre-relaxação (SOR)	[-]

REFERÊNCIAS

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Transport phenomena*. 2. ed. New York: J. Wiley, 2002.

BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D.; BURDEN, A. M. *Análise numérica: tradução da 10ª edição norte-americana*. 3. ed. Porto Alegre: Cengage Learning Brasil, 2016.

CHORIN, A. J.; MARSDEN, J. E. *A mathematical introduction to fluid mechanics*. 3. ed. New York: Springer-Verlag, 1993.

FIGUEIREDO, R. A. *Simulação numérica de escoamentos viscoelásticos multifásicos complexos*. 2016. Tese (Doutorado em Ciências) — Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

FORTUNA, A. de O. *Técnicas computacionais para dinâmica dos fluidos*. São Paulo: Edusp, 2000.

HARLOW, F. H.; WELCH, J. E. *The MAC method: a computing technique for solving viscous, incompressible, transient fluid-flow problems involving free surfaces*. Los Alamos, New Mexico: Los Alamos Scientific Laboratory, 1965.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 7. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011.

MALISKA, C. R. *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional*. 2. ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

MENDONÇA, P. P. N. *Navier-Stokes-Heat Transfer MAC Solver*. GitHub, 2026. Disponível em: `https://github.com/ppmend/Navier-Stokes-Heat_Transfer_MAC_Solver`. Acesso em: 26 ago. 2026.

SILVEIRA-NETO, A. da. *Escoamentos turbulentos: análise física e modelagem teórica*. Uberlândia, MG: Composer, 2020.

TOKATY, G. A. *A history and philosophy of fluid mechanics*. [S.l.]: Courier Corporation, 1994.

U.S. NATIONAL ARCHIVES. *Atomic cloud over Hiroshima, Japan, photographed from one of the B-29 Superfortresses used in the attack on Hiroshima*. 1945. Fotografia. National Archives Identifier (NAID): 535795. Disponível em: `https://catalog.archives.gov/id/535795`. Acesso em: 20 jul. 2026.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO HEXACIANOFERRATO DE ZINCO VISANDO A APLICAÇÃO COMO MATERIAL ATIVO EM FILAMENTOS PARA IMPRESSÃO 3D

[1]Thawanny M. A. Silva, [2]Michele V. C. O. Da Silva, [2,3]Diego A. Peixoto e [4]Edson Nossol

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química - UFU
[2] Discente do curso de doutorado em Química - UFU
[3] Pesquisador - UFSCar
[4] Professor do Instituto de 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] Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos. Rodovia Washington Luís, km 235 - SP-310, São Carlos – SP, CEP 13565-905.

e-mail: thawanny.martins@ufu.br

RESUMO. O hexacianoferrato de zinco (ZnHCF) destaca-se como um material promissor para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia. Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar o ZnHCF, visando sua futura aplicação como material ativo em filamentos para impressão 3D. O material foi sintetizado por coprecipitação em duas condições e caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia de Espalhamento Raman, Análise Termogravimétrica (TG) e Voltametria Cíclica (VC). Os resultados corroboraram a formação do ZnHCF nas duas sínteses e evidenciaram diferenças no grau de hidratação e na resposta eletroquímica. A primeira síntese apresentou par redox mais definido em $ZnSO_4$, mostrando-se mais promissora para a continuidade dos estudos.

Palavras-Chave: análogos do azul da Prússia, dispositivos de armazenamento de energia.

INTRODUÇÃO

As baterias de íons de lítio destacam-se em aplicações como dispositivos eletrônicos e veículos elétricos devido à sua elevada densidade de energia e alta eficiência energética. Entretanto, essas baterias apresentam limitações relacionadas ao custo, à disponibilidade de alguns dos elementos empregados em sua fabricação e à segurança, especialmente devido ao uso de eletrólitos orgânicos inflamáveis (Liu *et al.*, 2026). Nesse contexto, a busca por sistemas de armazenamento de energia mais seguros tem impulsionado o desenvolvimento de alternativas, entre as quais se destacam as baterias aquosas. Essas baterias utilizam eletrólitos à base de água, apresentando menor risco de inflamabilidade e elevada condutividade iônica, características que favorecem o transporte de íons e podem possibilitar cargas e descargas mais rápidas (Xie *et al.*, 2024).

Entre os materiais investigados para aplicação em baterias aquosas, destacam-se os análogos do azul da Prússia (PBAs), uma classe de compostos de coordenação que combina centros metálicos redox-ativos com estruturas porosas abertas, capazes de acomodar íons com baixa variação volumétrica. Nos últimos anos, esses materiais têm recebido atenção crescente para aplicação em baterias aquosas de íons de zinco devido ao baixo custo, à facilidade de síntese e à estrutura aberta favorável aos processos de inserção e extração iônica (Liu *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2025). Nesse contexto, o hexacianoferrato de zinco (ZnHCF) destaca-se como um material promissor para sistemas de armazenamento de energia, devido ao baixo custo, à disponibilidade dos elementos constituintes e às suas propriedades eletroquímicas favoráveis (Zhang *et al.*, 2015).

Além disso, sua interação com materiais de carbono por via de técnica de manufatura aditiva (3D) possibilita a fabricação de eletrodos com geometrias otimizadas e porosidade controlada, favorecendo o transporte iônico e a eficiência eletroquímica (Cardoso *et al.*, 2020). A manufatura aditiva tem se destacado recentemente na área de armazenamento de energia por permitir maior controle da geometria e da arquitetura dos eletrodos, além de possibilitar a fabricação de dispositivos com configurações personalizadas (Munir *et al.*, 2024; Kim *et al.*, 2025).

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar o ZnHCF, avaliando a influência das

condições de síntese sobre suas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas e eletroquímicas. Como etapa subsequente, o material selecionado será incorporado a filamentos destinados à fabricação de eletrodos tridimensionais por fabricação por filamento fundido (FFF), visando aplicações em sistemas de armazenamento de energia.

METODOLOGIA

Foram realizadas duas sínteses de ZnHCF com diferentes concentrações do precursor $K_3[Fe(CN)_6]$, a fim de avaliar a influência desse parâmetro sobre a formação e as características do material.

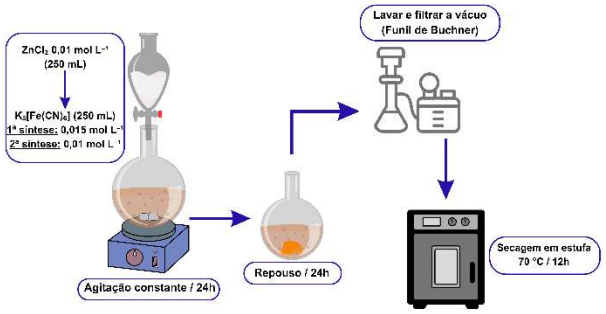
1ª Síntese do Hexacianoferrato de Zinco

A primeira síntese do ZnHCF foi realizada por meio de um método de coprecipitação, adaptado dos procedimentos descritos por Zhang *et al.* (2015) e Souto (2023), com modificações nas condições experimentais. O procedimento iniciou-se com o gotejamento lento e constante de uma solução de 250 mL de $ZnCl_2$ 0,01 mol L^{-1} em um balão de fundo redondo contendo 250 mL de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,015 mol L^{-1}. Após o término do gotejamento, a mistura permaneceu sob agitação constante por 24 horas e em seguida em repouso por 24 horas para promover a decantação do precipitado. O sólido obtido foi então recuperado por filtração a vácuo em um funil de Büchner. Por fim, o material foi submetido à secagem em estufa à temperatura de 70 ºC durante 12 horas. Como ilustrado na Figura 1.

2ª Síntese do Hexacianoferrato de Zinco

A segunda síntese do ZnHCF foi realizada de maneira análoga à primeira, no entanto, com a redução na concentração da solução de ferricianeto de potássio, de 0,015 para 0,010 mol L^{-1}. Como representado na Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática da 1ª e 2ª síntese de ZnHCF



Fonte: Autora, 2026.

Técnicas de Caracterização

As amostras obtidas nas duas condições de síntese foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), com espectros obtidos na região de 4000 a 220 cm^{-1}, para identificação das bandas vibracionais características do ZnHCF; Difração de raios X (DRX), realizada na faixa de 2θ entre 10 e 80°, para avaliar a cristalinidade e identificar a fase cristalina predominante; e Espectroscopia de Espalhamento Raman, utilizando laser de 532 nm, para identificação dos modos vibracionais característicos do material.

A Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS) foi realizada com tensão de aceleração de 20 kV, com o objetivo de identificar qualitativamente os elementos presentes nas amostras. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia e o tamanho das partículas obtidas na primeira síntese. Para as análises de MEV/EDS, as amostras foram preparadas sobre substrato de silício. A Análise Termogravimétrica (TG) foi realizada sob atmosfera de ar, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} até 800 °C, para avaliar a estabilidade térmica e as etapas de perda de massa do material.

Para a caracterização eletroquímica, os eletrodos contendo ZnHCF foram preparados por drop-casting sobre eletrodo de carbono vítreo e avaliados por Voltametria Cíclica (VC) em soluções de KCl, NaCl e $ZnSO_4$, todas na concentração de 1 mol L^{-1}, utilizando velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

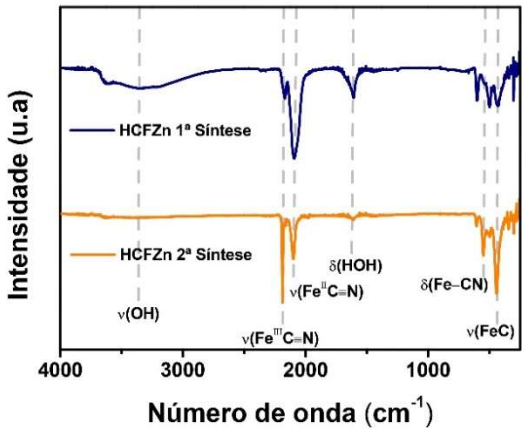
Os espectros de FTIR obtidos para as duas sínteses do material são apresentados na Figura 2. Em ambas as amostras, foram observadas as bandas características dos hexacianoferratos, associadas principalmente ao estiramento da ligação C≡N, às vibrações Fe–CN e Fe–C e à presença de moléculas de água na estrutura. Essas atribuições estão de acordo com os resultados descritos por Nossol (2020) para o ZnHCF.

Para a primeira síntese, foram identificadas bandas em 2171 e 2088 cm^{-1}, atribuídas ao estiramento C≡N, além das bandas em 500 cm^{-1} (δFe–CN), 429 cm^{-1} (νFe–C) e 1612 cm^{-1} (δHOH). Na segunda síntese, foram observadas bandas em 2186 e 2101 cm^{-1}, atribuídas ao estiramento C≡N, além das bandas em 550 cm^{-1} (δFe–CN), 438 cm^{-1} (νFe–C) e 1607 cm^{-1} (δHOH).

Os valores observados para o estiramento C≡N são próximos aos relatados na literatura para o ZnHCF,

corroborando a formação da estrutura característica do material (Nossol, 2020; Rehman *et al.*, 2022).

Figura 2 – Espectros de FTIR comparativos entre a primeira e a segunda síntese do ZnHCF



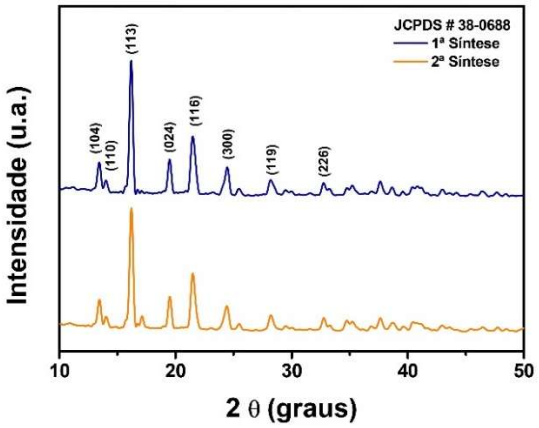
Fonte: Autora, 2026.

Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos para as duas sínteses do material são apresentados nas Figuras 3a e 3b, respectivamente. A presença de picos de difração bem definidos evidencia a existência de ordem estrutural de longo alcance, característica de materiais cristalinos. Os picos observados são compatíveis com a estrutura cristalina indexada como $Zn^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ (JCPDS # 38-0688), atribuída à fase romboédrica do hexacianoferrato de zinco (Zhang *et al.*, 2015).

A semelhança entre os difratogramas das duas sínteses sugere que a redução da concentração de $K_3[Fe(CN)_6]$ de 0,015 para 0,010 mol L^{-1} não alterou a fase cristalina predominante do material. Além disso, Zhang *et al.* (2015) observaram que o ZnHCF pode sofrer transformação da fase cúbica para a romboédrica após secagem a 70 °C por 12 h, condição semelhante à empregada neste trabalho, o que pode estar relacionado à predominância da fase romboédrica observada nas duas sínteses.

Figura 3 – DRX das amostras: (a) primeira síntese e (b) segunda síntese

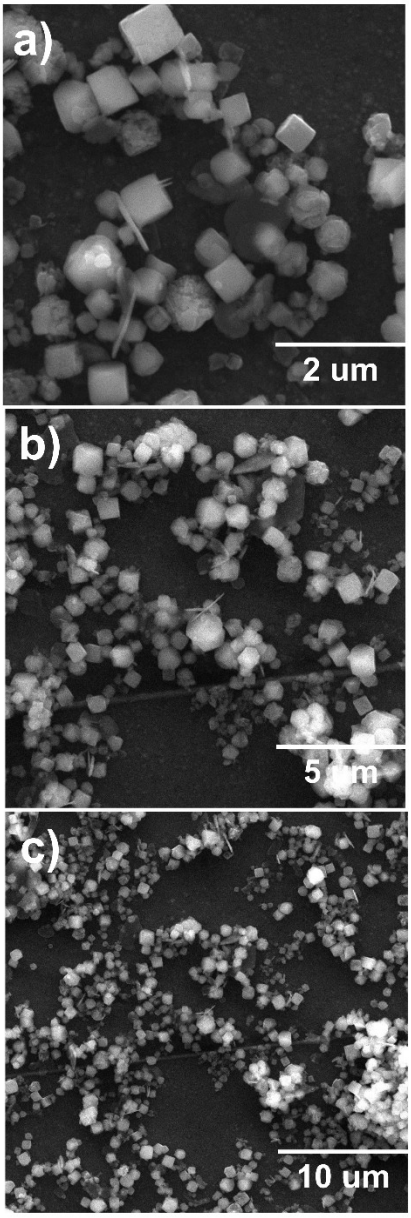


Fonte: Autora, 2026.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV, apresentadas nas Figuras 4a–c, permitem avaliar a morfologia e a distribuição de tamanho das partículas obtidas na primeira síntese. Observa-se uma morfologia predominantemente cúbica, com partículas de dimensões majoritariamente na ordem de micrômetros e variação de tamanho entre as diferentes regiões analisadas. Essa morfologia é semelhante à relatada por García-Rodríguez *et al.* (2025), que observaram partículas de ZnHCF com formato cúbico bem definido e dimensões entre 1 e 4 µm. Também são observadas algumas estruturas aciculares, evidenciando heterogeneidade morfológica na amostra.

Figura 4 – Imagens obtidas por MEV da primeira síntese de ZnHCF em diferentes ampliações: (a) 2 µm, (b) 5 µm e (c) 10 µm

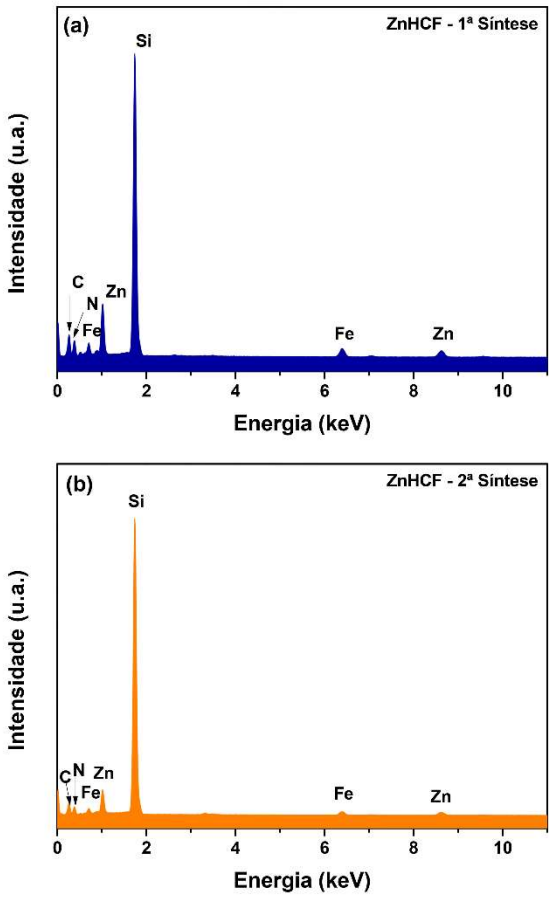


Fonte: Autora, 2026.

Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

Os espectros de EDS obtidos para a primeira e a segunda síntese, apresentados nas Figuras 5a e 5b, respectivamente, evidenciaram a presença de Zn, Fe, C e N, elementos constituintes do ZnHCF, em concordância com a composição esperada para o material. Esses resultados são consistentes com a caracterização do ZnHCF descrita por Nossol (2020) e, quando analisados em conjunto com os resultados de FTIR e DRX, contribuem para corroborar a obtenção do ZnHCF nas duas condições de síntese. A semelhança entre os espectros indica que a alteração da concentração de $K_3[Fe(CN)_6]$ não modificou qualitativamente os principais elementos presentes nas amostras.

Figura 5 – EDS das amostras: (a) primeira síntese e (b) segunda síntese



Fonte: Autora, 2026.

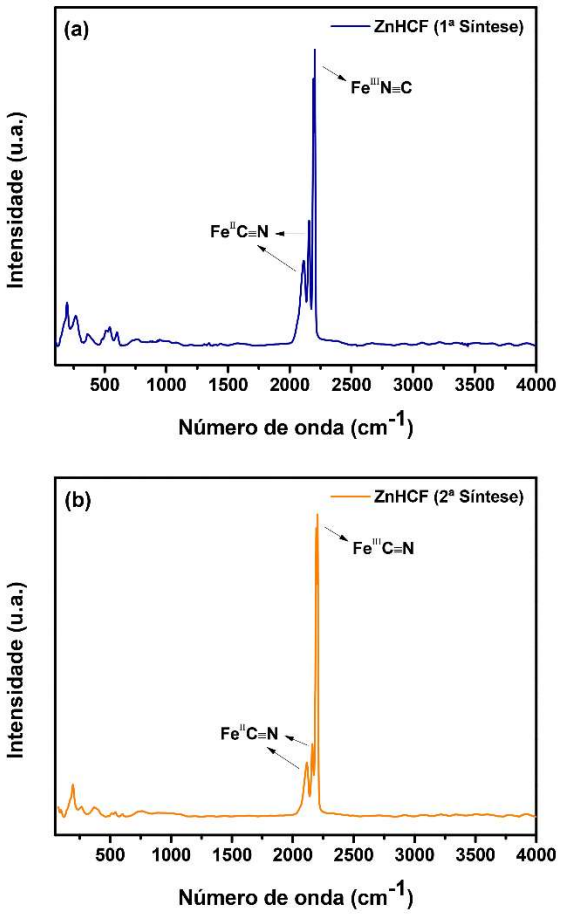
Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros Raman das amostras obtidas na primeira e na segunda síntese são apresentados na Figura 6. Em ambas as amostras, observam-se bandas intensas na região de 2000–2300 cm^{-1}, características do estiramento das ligações C≡N dos grupos $[Fe(CN)_6]$. Peixoto *et al.* (2023) relatam que, para o azul da Prússia e seus análogos, os modos de estiramento C≡N são observados principalmente entre 2070 e 2200 cm^{-1} e que sua posição pode ser influenciada tanto pelo estado de oxidação do ferro quanto pelo ambiente de coordenação

do grupo cianeto.

Nos espectros obtidos, a primeira síntese apresenta bandas em aproximadamente 2110 e 2160 cm^{-1}, além de uma banda mais intensa em torno de 2205 cm^{-1}. Para a segunda síntese, observa-se comportamento semelhante, com bandas localizadas aproximadamente nas mesmas regiões. Silva *et al.* (2020) relataram para o ZnHCF bandas em 2119 e 2161 cm^{-1} associadas ao estiramento C≡N próximo a centros de Fe^{2+}, enquanto a banda em 2191 cm^{-1} foi associada a grupos C≡N próximos a centros de Fe^{3+}. A presença desses modos vibracionais em ambas as amostras corrobora a formação do ZnHCF.

Figura 6 – Espectros Raman das amostras de ZnHCF: (a) primeira síntese e (b) segunda síntese



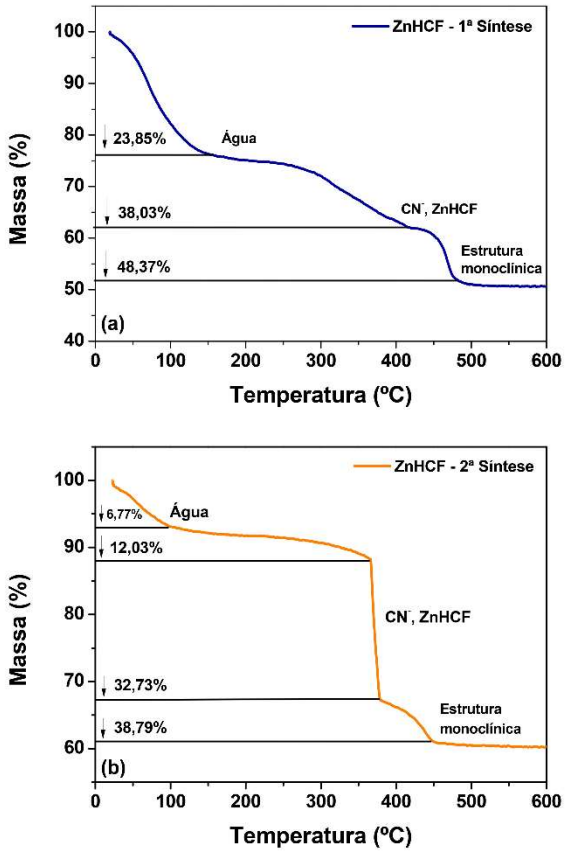
Fonte: Autora, 2026.

Análise Termogravimétrica (TG)

A análise TG da primeira síntese, apresentada na Figura 7a, evidencia uma perda de massa inicial de aproximadamente 23,85%, atribuída à eliminação de água, seguida da decomposição do grupo CN e do ZnHCF em torno de 420 °C. Por fim, observa-se o início da decomposição da estrutura monoclínica a aproximadamente 470 °C. A perda de massa em menores temperaturas é compatível com a eliminação de água presente na estrutura do ZnHCF, comportamento também relatado na literatura para hexacianoferratos (García-Rodríguez *et al.*, 2025).

Para a segunda síntese (Figura 7b), a perda de massa associada à água é de aproximadamente 6,77%, significativamente inferior à observada para a primeira síntese, indicando menor quantidade de água associada ao material. Essa diferença é coerente com os resultados de FTIR, nos quais a primeira síntese apresenta maior contribuição da região associada aos grupos O–H. Em seguida a decomposição do grupo CN e do ZnHCF ocorre a partir de aproximadamente 360°C, em temperatura superior à observada para a primeira amostra, indicando maior estabilidade térmica dessa região da estrutura. Por fim, o início da decomposição da estrutura monoclínica é observado a aproximadamente 450°C. Resultados semelhantes de decomposição térmica do ZnHCF em temperaturas elevadas também foram relatados por Rehman *et al.* (2022), evidenciando a estabilidade térmica característica da rede de hexacianoferrato.

Figura 7 – Curvas de análise TG das amostras: (a) primeira síntese e (b) segunda síntese



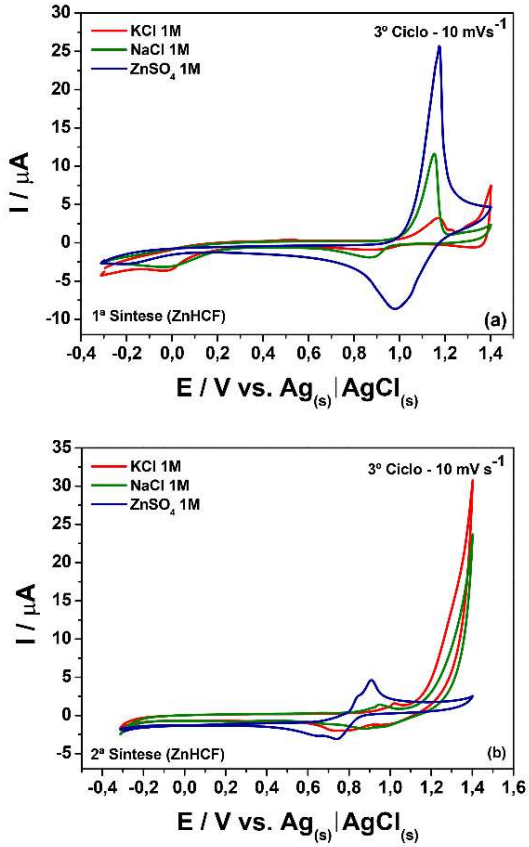
Fonte: Autora, 2026.

Voltametria Cíclica (VC)

Os voltamogramas cíclicos das amostras provenientes da primeira e da segunda síntese são apresentados na Figura 8. Na primeira síntese (Figura 8a), o eletrólito $ZnSO_4$ apresentou um par redox mais bem definido, com picos anódico e catódico mais evidentes em comparação com KCl e NaCl. Na segunda síntese (Figura 8b), também foi observado um processo redox em $ZnSO_4$, embora menos pronunciado. Em KCl e NaCl, o aumento acentuado da corrente em potenciais mais positivos está associado principalmente à oxidação da água e, portanto, não deve ser interpretado como uma maior atividade eletroquímica do ZnHCF.

A VC foi utilizada como uma etapa de triagem eletroquímica das duas sínteses. Comparando as duas condições de síntese, a primeira síntese apresentou um par redox mais bem definido em $ZnSO_4$, sendo considerada a condição mais promissora, do ponto de vista eletroquímico, para a continuidade dos estudos de incorporação do ZnHCF em filamentos. Resultados recentes também destacam o ZnHCF como material capaz de acomodar reversivelmente íons Zn^{2+} em sua estrutura, sendo sua resposta eletroquímica influenciada pelas características estruturais do material (Lushaj *et al.*, 2026). Entretanto, seu desempenho deverá ser reavaliado após a extrusão dos filamentos e impressão dos eletrodos, uma vez que a composição e o processamento dos filamentos podem influenciar suas propriedades eletroquímicas (Cardoso *et al.*, 2020).

Figura 8 – Sobreposição das curvas de voltametria cíclica das amostras do ZnHCF em diferentes meios eletrolíticos: (a) primeira síntese e (b) segunda síntese



Fonte: Autora, 2026.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos corroboraram a formação do ZnHCF nas duas condições de síntese avaliadas, evidenciando que a variação da concentração de $K_3[Fe(CN)_6]$ influenciou algumas características do material, sem promover alteração da fase cristalina predominante. As principais diferenças entre as amostras foram observadas no grau de hidratação e no comportamento eletroquímico. A primeira síntese apresentou maior quantidade de água associada à estrutura, enquanto a segunda apresentou menor grau de

hidratação. Do ponto de vista eletroquímico, entretanto, a primeira síntese apresentou um par redox mais bem definido em $ZnSO_4$, indicando uma resposta mais favorável nas condições avaliadas. Dessa forma, a primeira condição de síntese foi considerada a mais promissora para a continuidade do trabalho e para os estudos de incorporação do ZnHCF em filamentos destinados à fabricação de eletrodos por impressão 3D. Esses resultados demonstram que as condições de síntese exercem influência sobre as propriedades do ZnHCF e reforçam a importância de sua otimização para a aplicação pretendida. Como etapa subsequente, o ZnHCF será incorporado a materiais carbonáceos para a obtenção de filamentos e posterior fabricação de eletrodos tridimensionais por impressão 3D.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao INCT Nanocarbon pelo apoio financeiro fornecido, ao Instituto de Química, à Faculdade de Engenharia Química, ao Programa de Educação Tutorial (PET) Engenharia Química – UFU e ao NANOSSOL.

REFERÊNCIAS

CARDOSO, Rafael M.; KALINKE, Cristiane; ROCHA, Raquel G.; SANTOS, Pãmyla L. dos; ROCHA, Diego P.; OLIVEIRA, Paulo R.; JANEGITZ, Bruno C.; BONACIN, Juliano A.; RICHTER, Eduardo M.; MUNOZ, Rodrigo A. A. Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: a critical review. Analytica Chimica Acta, v. 1118, p. 73–91, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.028.

GARCÍA-RODRÍGUEZ, Mario; TOLEDO-CARRILLO, Esteban A.; DUTTA, Joydeep; CAZORLA-AMORÓS, Diego; MORALLÓN, Emilia. Carbon-Driven Enhancement in Zinc Hexacyanoferrate Composites: A Ball-Milling Approach for High-Performance Zn-Ion Batteries. ChemElectroChem, v. 12, n. 20, e202500245, 2025. DOI: 10.1002/celc.202500245.

KIM, Chanhoon; AHN, Bok Yeop; CHO, Su-Ho; JUNG, Ji-Won; KIM, Il-Doo. 3D Printing for Energy Storage Devices: Advances, Challenges, and Future Directions. Advanced Materials, v. 37, n. 41, e05943, 2025. DOI: 10.1002/adma.202505943.

LIU, Jiayi; SHEN, Zhongrong; LU, Can-Zhong. Research progress of Prussian blue and its analogues for cathodes of aqueous zinc ion batteries. Journal of Materials Chemistry A, v. 12, p. 2647–2672, 2024. DOI: 10.1039/D3TA06641J.

LIU, Yurong; DONG, Zhaoxi; PENG, Xin; QIN, DongDong; DING, Yuxing; DU, Wenli; ZHONG, Weimin; QIAN, Feng. Advances and challenges in energy storage technologies: a comprehensive review of technical maturity, applications, and future directions. Journal of Energy Storage, v. 164, 121966, 2026. DOI: https://doi.org/10.1016/j.est.2026.121966.

LUSHAJ, Edlind; ZAMPARDI, Giorgia; LA MANTIA, Fabio. Prussian Blue Analogues in Aqueous Zinc-Ion Batteries: Mechanisms of Failure, Pathways to Stabilization, and Routes to Practical Performance. ACS Electrochemistry, v. 2, n. 5, p. 1089–1107, 2026. DOI: 10.1021/acselectrochem.6c00024.

MUNIR, Shamsa; ALI, Bakhtiar; GUL, Salma. The advancements of 3D-printed electrodes in electrochemistry. Discover Electrochemistry, v. 1, art. 14, 2024. DOI: 10.1007/s44373-024-00013-7.

NOSSOL, Arlene Bispo dos Santos. Síntese e aplicação de hexacianoferrato de zinco e seus nanocompósitos à base de nanoestruturas de carbono na degradação de contaminantes emergentes. 2020. 122 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. DOI: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.160.

PEIXOTO, Diego A.; SILVA, Samuel C.; BORGES, Pedro H. S.; LIMA, Renata C.; NOSSOL, Edson. Hydrothermal synthesis as a versatile tool for the preparation of metal hexacyanoferrates: a review. Journal of Materials Science, v. 58, p. 2993–3024, 2023. DOI: 10.1007/s10853-023-08190-3.

REHMAN, Ratul; ZHANG, Xiaolin; CHANG, Miao; QIN, D.; LIU, Y.; WEI, P.; HUANG, C.; WANG, B.; XIONG, F.; XU, Y.; HU, P.; HAN, J.; CHU, P. K. Ni-Containing Electrolytes for Superior Zinc-Ion Aqueous Batteries with Zinc Hexacyanoferrate Cathodes. ACS Omega, v. 7, n. 38, p. 33942–33948, 2022. DOI: 10.1021/acsomega.2c02930.

SILVA, Murillo N. T.; ARDISSON, José D.; FABRIS, José D.; NOSSOL, Edson. Zinc Hexacyanoferrate/Multi-Walled Carbon Nanotubes Films for Rechargeable Aqueous Batteries. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 31, n. 9, p. 1787–1795, 2020. DOI: 10.21577/0103-5053.20200064.

SOUTO, Deborah Eduarda Martins. Síntese e

caracterização de nanocompósitos entre hexacianoferrato de zinco e estruturas de carbono visando a aplicação como catalisadores no processo de fotocatálise heterogênea do paracetamol. 2023. 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023.

WANG, Jiayao; HU, Zewei; QI, Yuju; HAN, Chao; ZHANG, Kai; LI, Weijie. Prussian blue analogues for aqueous zinc-ion batteries: Recent process and perspectives. Journal of Materials Science & Technology, v. 221, p. 302–320, 2025. DOI: 10.1016/j.jmst.2024.10.002.

XIE, Junpeng; LIN, Dewu; LEI, Hang; WU, Shuilin; LI, Jinliang; MAI, Wenjie; WANG, Pengfei; HONG, Guo; ZHANG, Wenjun. Electrolyte and interphase engineering of aqueous batteries beyond “water-in-salt” strategy. Advanced Materials, 2024. DOI: https://doi.org/10.1002/adma.202306508.

ZHANG, Leyuan; CHEN, Liang; ZHOU, Xufeng; LIU, Zhaoping. Morphology-dependent electrochemical performance of zinc hexacyanoferrate cathode for zinc-ion battery. Scientific Reports, v. 5, p. 18263, 2015. DOI: https://doi.org/10.1038/srep18263

EIXO TEMÁTICO

Engenharia e Tecnologia de Alimentos

3 trabalhos publicados

CONTAMINAÇÃO MICROBIOLÓGICA E MIGRAÇÃO QUÍMICA DE EMBALAGENS PARA ALIMENTOS: RISCOS À SEGURANÇA DOS ALIMENTOS E ESTRATÉGIAS DE PREVENÇÃO

[1]Naira S. D. Pinheiro e [2]Danylo O. Silva

[1] Discente do curso de 'Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia'.
[2] Professor da 'Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia'.

[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: naira.pinheiro@ufu.br

RESUMO. No mundo globalizado, o crescimento da economia e da produção de mercadorias eleva proporcionalmente a demanda por embalagens, tornando necessário estudar os problemas associados ao seu uso. Com base nisso, este trabalho realizou uma análise aprofundada, por meio de revisão da literatura científica, sobre os riscos à segurança dos alimentos decorrentes das embalagens, considerando tanto a contaminação microbiológica quanto a migração de componentes químicos para os alimentos. Os resultados da revisão bibliográfica e do relato de quatro casos mostraram que falhas na seleção de materiais, ausência de testes de migração e descumprimento das Boas Práticas de Fabricação podem comprometer a segurança dos alimentos. Conclui-se que garantir alimentos seguros exige a integração de medidas preventivas em todas as etapas da cadeia produtiva, desde a seleção de matérias-primas e materiais de embalagem até o processamento, armazenamento e distribuição, com adoção de programas de qualidade, treinamentos contínuos, ensaios de migração e auditorias periódicas para reduzir riscos ao consumidor.

Palavras-Chave: qualidade dos alimentos, processos, monitoramento microbiológico, regulamentação sanitária, componentes químicos.

INTRODUÇÃO

A segurança dos alimentos constitui um dos principais desafios para a saúde pública e para as indústrias do setor alimentício, especialmente diante da alta demanda por produtos processados e embalados, impulsionada pelo aumento do consumo de refeições fora de casa, o que contribui significativamente para a disseminação de microrganismos patogênicos e deteriorantes, uma vez que tais culturas estão diretamente ligadas ao consumo sem higienização e ao manuseio inadequados (Firme; Ueno, 2018; Mustafa; Andreescu, 2018).

O consumo de alimentos diretamente de suas embalagens constitui uma prática que compromete a segurança alimentar. A superfície externa das embalagens, durante o processo de produção, transporte e armazenamento, pode entrar em contato com diferentes fontes de contaminação microbiológica e físico-química. Ao levar a boca diretamente à embalagem, o consumidor estabelece uma via de transmissão direta entre potenciais agentes patogênicos e o organismo humano, favorecendo a ocorrência de doenças de origem alimentar (Firme; Ueno, 2018; Mustafa; Andreescu, 2018).

A contaminação microbiológica ocorre quando microrganismos proliferam nos alimentos, o que pode acontecer devido a falhas no processo de produção, armazenamento inadequado ou em casos de interação com embalagens contaminadas (Ariosti, 2016). Além dos riscos microbiológicos, a transferência de componentes químicos presentes nas embalagens para os alimentos também é uma preocupação relevante, uma vez que aditivos como plastificantes, monômeros e oligômeros, presentes nos materiais das embalagens, podem ser transferidos para o conteúdo embalado durante o processamento ou armazenamento, num processo denominado migração (Alamri *et al.*, 2021).

Diante disso, é atribuída à Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), conforme o artigo 8º da Lei nº 9.782/99, a responsabilidade de regulamentar, controlar e fiscalizar produtos e serviços que possam representar riscos à saúde pública, incluindo as embalagens destinadas ao contato com alimentos, bem como as instalações físicas e as tecnologias empregadas no processo de produção (Brasil, 1999). Apesar dos desafios, os avanços tecnológicos têm proporcionado o desenvolvimento de embalagens mais seguras, utilizando materiais que minimizam riscos de contaminações e migrações para os alimentos (Versino *et al.*, 2023; Yousefi *et al.*, 2019).

METODOLOGIA

O estudo inicia com uma exposição teórica baseada em artigos científicos e livros, para construir embasamento relevante à discussão dos tópicos abordados. Em seguida, avalia fatores que podem influenciar a migração química, a contaminação microbiológica e os impactos na segurança dos alimentos, discute as embalagens alimentícias atualmente utilizadas no setor, destacando seus pontos positivos e negativos e, por fim, apresenta o relato de quatro casos.

O levantamento de informações foi realizado nas plataformas Google Acadêmico, ScienceDirect e Web of Science, utilizando como palavras-chave: embalagens alimentícias, contaminação microbiológica, migração química, segurança dos alimentos, materiais de embalagem, boas práticas de fabricação, controle sanitário e qualidade dos alimentos, sem limitação de período temporal nas buscas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segurança dos alimentos

O alimento é essencial à vida, mas nem sempre seguro: contaminações por parasitas, agentes tóxicos, bactérias, patógenos e poluentes causam mais de 200 doenças, incluindo infecções graves e cânceres (Fukuda, 2015; Modi *et al*., 2021). Segundo a OMS, alimentos inseguros provocam 866 milhões de casos de doenças e 1,5 milhão de mortes anuais, com crianças como grupo mais vulnerável; a deterioração microbiana responde por cerca de 0,3 gigatonelada de desperdício de alimentos por ano (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2026; Becerril *et al*., 2020). Alterações nas condições de manipulação ao longo da cadeia, especialmente em estações de transferência com controle inadequado, elevam o risco de contaminação (Badia-Melis *et al*., 2018).

Para controlar perigos no processo produtivo, utilizam-se a Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle (APPCC) do inglês *Hazard Analysis and Critical Control Points* (HACCP) e as Boas Práticas de Fabricação (BPF). O APPCC, originado na década de 1950 e adaptado ao setor alimentício pela Pillsbury/NASA, é uma metodologia científica que previne falhas e aplica medidas de controle em pontos críticos de risco (Ribeiro-Furtini; Abreu, 2006; Brasil, 1997). Sua implementação exige programas de pré-requisitos, entre os quais as BPF, que estabelecem condições higiênico-sanitárias adequadas para produção, manipulação, armazenamento e distribuição de alimentos, abrangendo instalações, fluxo de produção, higienização, higiene dos manipuladores, controle de tempo e temperatura, qualidade da água, resíduos, pragas e POPs, em conformidade com as Portarias 1428/1993 e 326/1997 (Quintino; Rodolpho, 2018; Brasil, 1993; Brasil, 1997). A embalagem protege a qualidade dos alimentos em todas as etapas, já que contaminação e deterioração microbiana geralmente iniciam na superfície dos alimentos (Guo *et al*., 2017)

Contaminação de alimentos por embalagens

A contaminação dos alimentos pode ocorrer tanto durante a manipulação quanto no ambiente de produção ou envase, e muitos microrganismos presentes não alteram sabor, aroma ou aparência, mas ainda assim representam riscos à saúde (Louredo, 2012). Os principais agentes biológicos envolvidos são vírus, bactérias, protozoários, vermes, fungos e toxinas microbianas.

De acordo com a Resolução RDC nº 216/2004 da ANVISA, que estabelece procedimentos de Boas Práticas para serviços de alimentação, os requisitos para garantir condições higiênico-sanitárias incluem aspectos de edificação, instalações, equipamentos, utensílios, controle de pragas, abastecimento de água, matérias-primas, embalagens, higiene e saúde dos manipuladores, além das etapas de preparação, armazenamento e transporte (Brasil, 2004).

É essencial compreender as características físicas, químicas e biológicas dos alimentos e identificar os perigos em cada etapa do processo. Entre os principais perigos biológicos, destacam-se bactérias Gram positivas como *Clostridium botulinum, C. perfringens, Staphylococcus aureus, Bacillus cereus* e *Listeria monocytogenes*, além de Gram negativas como *Salmonella* e *Shigella*. Também são relevantes vírus, parasitas, protozoários e micotoxinas (Poças; Freitas, 2003).

A contaminação pode ainda ocorrer por meio das embalagens, especialmente quando há falhas higiênicas relacionadas a utensílios, manipuladores ou limpeza do ambiente. Por isso, é fundamental que as condições higiênico-sanitárias sejam seguidas em toda a cadeia de produção, desde a matéria-prima até o produto. A adoção das medidas de controle descritas nos manuais de boas práticas contribui significativamente para a redução da contaminação nos ambientes de produção e comercialização (Fonseca; Pereira, 2013).

Migração de componentes da embalagem para o alimento

O contato direto entre alimentos e materiais de embalagem pode gerar interações que resultam na absorção de constituintes pelo alimento, ocasionando perda de características sensoriais e até tornando-o impróprio para consumo (Fabris *et al*., 2006). Esse

fenômeno é conhecido como migração. Embora nem sempre represente risco imediato à saúde, é tratado como questão regulatória em diversos países, que estabelecem normas sobre materiais permitidos, limites máximos de migração e restrições específicas de uso (Arvanitoyannis e Bosnea, 2004).

A migração pode alterar as características sensoriais do produto e expor o consumidor a substâncias tóxicas (Arvanitoyannis e Bosnea, 2004). Os principais compostos envolvidos incluem plastificantes, bisfenóis, monômeros residuais de polímeros, solventes e pigmentos de tintas e vernizes, além de metais pesados como alumínio, estanho e chumbo. A natureza e a intensidade dessa migração variam de acordo com o tipo de material utilizado na embalagem. Esse processo é influenciado por fatores como pH, teor de lipídios, tempo de contato, temperatura de armazenamento e relação superfície de contato/volume do alimento (Dias, 2016).

No Brasil, os componentes destinados ao contato com alimentos devem estar incluídos nas listas positivas, que reúnem substâncias consideradas fisiologicamente seguras em ensaios com animais e autorizadas para uso em embalagens (Brasil, 2001). A legislação estabelece limites como o Limite de Migração Total (LMT), o Limite de Migração Específica (LME) e o Limite de Composição (LC). A Resolução RDC nº 91/2001 define conceitos fundamentais, como os descritos a seguir.

- Simulante: substância usada em testes para reproduzir o comportamento de grupos de alimentos.
- Migração total: quantifica a transferência global de substâncias da embalagem para o alimento, sem identificar sua natureza. O limite é de 50 mg/kg de simulante ou 8 mg/dm² de área de contato, conforme RDC nº 589/2021 e nº 51/2010 (Brasil, 2010; Brasil, 2021).
- Migração específica: mede a transferência de um componente não polimérico de interesse toxicológico.
- LMT, LME e LC: parâmetros que estabelecem valores máximos permitidos de migração ou composição.

Cabe ao fabricante e ao comercializador garantir que as embalagens estejam em conformidade com as normas da ANVISA, comprovando segurança por meio de ensaios realizados em laboratórios acreditados segundo a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, que assegura qualidade e confiabilidade dos resultados (Brasil, 2012).

Embalagens para alimentos

As embalagens de alimentos desempenham um papel essencial na conservação, proteção e segurança dos produtos, além de facilitar o transporte e a distribuição. Elas podem ser classificadas tanto pela função que exercem na cadeia logística, primárias, secundárias ou terciárias, quanto pelo material de que são produzidas, cada qual com características próprias, vantagens e limitações (Jorge, 2013).

As embalagens primárias são aquelas que entram em contato direto com o alimento, como latas metálicas, garrafas de vidro, bandejas plásticas ou caixas cartonadas para líquidos. As secundárias envolvem a primária, agrupando ou protegendo várias unidades, como caixas de papelão que contêm latas ou garrafas. Já as terciárias são voltadas ao transporte e logística, como paletes e filmes plásticos para unitização. Essa hierarquia é importante porque cada nível contribui de forma distinta para a preservação do alimento e para a eficiência da distribuição (IFPR, 2013).

Quanto aos materiais, o vidro é composto principalmente de sílica e óxidos, sendo impermeável e inerte, o que garante barreira total contra gases, umidade e microrganismos. É reutilizável e reciclável, mas apresenta desvantagens como peso, fragilidade e transparência, que pode favorecer a oxidação de alguns alimentos. Além disso, as embalagens de vidro contam com sistemas de fechamento em plástico ou metal, o que pode resultar em algum grau de migração (Azeredo e Faria, 2012; Jorge, 2013).

As embalagens metálicas, fabricadas a partir de aço base com diferentes ligas, oferecem excelente barreira contra luz, gases e umidade. São indicadas para alimentos variados conforme a resistência da liga, mas podem sofrer corrosão ou liberar compostos dos vernizes internos, exigindo cuidados adicionais (Azeredo e Faria, 2012).

As embalagens celulósicas, como papel e papelão, são muito utilizadas como secundárias, oferecendo rigidez e proteção contra impactos. Podem também ser usadas como primárias em frutas e hortaliças, mas absorvem umidade e necessitam de revestimentos (Khwaldia *et al*., 2010). Além disso, o uso de tintas, adesivos e camadas plásticas pode gerar migração de compostos e dificultar a reciclagem (Azeredo e Faria, 2012).

Já as plásticas são as mais versáteis, permitindo ampla gama de propriedades como flexibilidade e barreira parcial a gases e umidade (Azeredo e Faria, 2012). Muitas vezes são produzidas em sistemas multicamadas para melhorar a proteção, mas não são inertes, podendo liberar aditivos, monômeros residuais e solventes, o que representa risco de contaminação (Fabris, Freire, e Reyes, 2016; Coltro e Machado, 2011). Em resumo, as embalagens plásticas são a classe que mais interage com o alimento, além de serem inerentemente permeáveis (Azeredo e Faria, 2012).

Em conclusão, cada tipo de embalagem cumpre uma função essencial na cadeia alimentar, equilibrando proteção, conservação e praticidade. No entanto, também apresenta limitações relacionadas a custo, fragilidade,

migração química ou impacto ambiental. Por isso, a escolha do material e do nível de embalagem deve considerar tanto as características do alimento quanto as exigências de transporte, armazenamento e sustentabilidade.

RELATOS DE CASOS

Relato 1: contaminação microbiológica em fórmula infantil

Em janeiro de 2024, a ANVISA determinou de forma preventiva a suspensão de seis lotes da fórmula infantil em pó Nutramigen LGG (Figura 1), após receber um alerta da agência norte-americana *U.S. Food and Drug Administration* (FDA) sobre um recolhimento voluntário realizado pela fabricante devido à possível contaminação por *Cronobacter sakazakii* (ANVISA, 2024). Essa fórmula é destinada a bebês com alergia ao leite de vaca, e o patógeno em questão, presente naturalmente no ambiente, pode ser introduzido nas instalações de produção por meio de superfícies, mãos ou calçados contaminados. A infecção por *Cronobacter spp*. pode causar meningite, enterocolite necrosante, septicemia e outras complicações graves, com alta taxa de mortalidade em recém-nascidos (Sincofarma-RIO, 2024).

Figura 1 - Fórmula infantil em pó da marca Nutramigen LGG.



Fonte: FDA (2024).

O caso teve início em dezembro de 2023, quando o Ministério da Saúde de Israel identificou a presença da bactéria em amostras do produto importado dos Estados Unidos, produzido pela Mead Johnson em Michigan. Após testes de rotina na fronteira e posterior sequenciamento genômico completo, a contaminação foi confirmada e comunicada à FDA (FDA, 2024). Como resposta, a empresa recolheu voluntariamente mais de 675 mil latas distribuídas em 20 países, operação que gerou forte impacto financeiro, queda nas ações e danos à reputação da marca (FDA, 2024).

Esse episódio evidencia a gravidade da contaminação microbiológica em produtos destinados a recém-nascidos, ressaltando tanto os riscos clínicos quanto os prejuízos econômicos e de confiança no setor alimentício. O caso reforça a necessidade de rigor preventivo em todas as etapas da produção, especialmente para proteger consumidores vulneráveis. Cabe destacar que não foi possível determinar se a embalagem foi a fonte primária da contaminação, dada a complexidade da cadeia produtiva e os múltiplos fatores envolvidos.

Relato 2: contaminação por bactéria em carnes prontas para consumo

Em outubro de 2024, o Serviço de Inspeção e Segurança dos Alimentos dos Estados Unidos (FSIS) identificou a presença da bactéria *Listeria monocytogenes* em 23 produtos da marca Yu Shang, incluindo carnes prontas para consumo como coxas e linguiça de frango, pernil bovino e barriga de porco (Ndmais, 2024). O surto resultou em 11 casos confirmados de contaminação em quatro estados norte-americanos, Califórnia, Illinois, Nova Jersey e Nova York, e levou ao recolhimento de mais de 32 mil quilogramas de alimentos (Yu Shang Food, 2025). Alguns dos produtos afetados podem ser visualizados na Figura 2.

Figura 2 - Exemplos de produtos afetados pela bactéria.



Fonte: *Food Poison Journal* (2024).

A listeriose, causada pela ingestão de alimentos contaminados pela bactéria, é uma infecção grave que afeta principalmente grupos de risco, podendo provocar febre, dores musculares, cefaleia e até convulsões (Yu Shang Food, 2025). A inspeção de rotina realizada pelo FSIS revelou a presença da bactéria tanto nos produtos quanto no ambiente de produção e nas embalagens (Lima, 2024). Embora não tenha sido possível confirmar se a embalagem foi a fonte primária da contaminação, ela pode ter atuado como vetor secundário em condições higiênico-sanitárias inadequadas.

A *Listeria monocytogenes* é uma bactéria Gram-positiva encontrada no solo, água e vegetação, com a capacidade de sobreviver e multiplicar-se em temperaturas de refrigeração, o que a torna especialmente perigosa em alimentos prontos para consumo. A disseminação ocorre frequentemente por contaminação cruzada, resultado de falhas nas rotinas de higiene durante o processamento, armazenamento ou manipulação dos alimentos (Barancelli *et al.*, 2011).

Esse episódio reforça a importância de medidas preventivas em todas as etapas da cadeia produtiva, incluindo o controle das embalagens, para reduzir riscos microbiológicos e assegurar a segurança alimentar.

Relato 3: migração de compostos fluorados de embalagens de *fast food.*

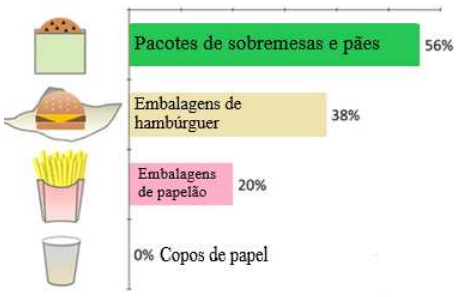
Pesquisadores do Instituto *Silent Spring*, em Massachusetts, investigaram a migração de compostos fluorados presentes em embalagens de fast food para os alimentos. Esses compostos, conhecidos como PFASs (sigla em inglês para *Per-and polyfluoroalkyl substances*), possuem propriedades hidrofóbicas e lipofóbicas que tornam os materiais resistentes a manchas e impermeáveis, além de apresentarem alta estabilidade devido às ligações carbono-flúor, o que dificulta sua degradação mesmo em altas temperaturas (Zareitalabad *et al.*, 2013).

Estudos epidemiológicos já relacionaram a exposição prolongada a PFASs de cadeia longa, como o ácido perfluorooctanóico (PFOA) e o perfluorooctanossulfônico (PFOS), ao desenvolvimento de câncer de rim e testículo (Barry *et al.*, 2013), além de doenças na tireoide (Lopez-Espinosa *et al.*, 2012). Embalagens de *fast food* e sacos de pipoca são exemplos comuns de produtos que contêm esses compostos, e o grau de migração para os alimentos depende de fatores como tipo e quantidade de PFASs, características do alimento, tempo de contato e temperatura. Condições como altas temperaturas e presença de gorduras emulsionadas podem intensificar significativamente essa migração (Begley *et al.*, 2008).

O estudo realizado em Massachusetts analisou mais de 400 amostras de embalagens de papel e cartolina de 27 redes de *fast food* nos Estados Unidos, utilizando a técnica de espectroscopia de emissão gama induzida por partículas (PIGE) para detectar a presença de PFASs (Schaider *et al.*, 2017).

O resultado do estudo pode ser visualizado na Figura 3, em que os valores descritos são as porcentagens das embalagens de cada alimento em que foram encontrados PFAs.

Figura 3 - Porcentagem de alimentos com presença de PFAs.



Fonte: adaptado de Schaider *et al.* (2017).

Os resultados reforçam a importância da escolha criteriosa dos materiais utilizados em embalagens de alimentos. Embora ainda existam embalagens com PFASs no mercado, a substituição por alternativas seguras e regulamentadas, aliada ao cumprimento das normas para materiais em contato com alimentos e à realização de testes de migração, é essencial para reduzir a exposição dos consumidores a substâncias químicas nocivas e garantir a segurança alimentar, especialmente em produtos submetidos a altas temperaturas.

Relato 4: detecção de chumbo em tampas de iogurtes.

Pesquisadores da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) investigaram a presença de chumbo em tampas de iogurte, motivados pelo uso frequente de pigmentos inorgânicos em embalagens plásticas coloridas, que podem conter metais pesados como chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e arsênio (As) (Simoneau *et al.*, 2012). No Brasil, a RDC nº 52/2010 da ANVISA regula esses pigmentos e define limites de segurança (Brasil, 2010).

Foram coletadas quinze amostras de embalagens de polietileno de alta densidade (PEAD) em supermercados de Campinas, e analisadas por espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), técnica precisa e multielementar (Kiyataka *et al.*, 2014). Os testes foram realizados no dia da compra e após 45 dias de armazenamento a 4 ºC, com as embalagens invertidas para avaliar a migração dos elementos da tampa para o alimento.

Os resultados mostraram concentrações de Hg e Cd abaixo do limite de quantificação, enquanto o arsênio atingiu até 0,87 $mg \cdot kg^{-1}$ e o chumbo 462,3 $mg \cdot kg^{-1}$ nas tampas. Apesar disso, não houve migração detectável para o iogurte nas condições avaliadas. No simulante de ácido acético a 3%, Cd, Hg e As permaneceram dentro dos limites da ANVISA, mas em três amostras o chumbo migrou em níveis entre 30,6 e 40,2 $\mu g \cdot kg^{-1}$, ultrapassando o limite de 10 $\mu g \cdot kg^{-1}$ estabelecido (Kiyataka *et al.*, 2014).

Esse estudo evidencia a relevância dos testes de migração como ferramenta preventiva, mostrando que, mesmo sem risco imediato para o alimento analisado, a presença de chumbo nas tampas reforça a necessidade de controle dos materiais utilizados e do cumprimento das normas legais para garantir a segurança das embalagens durante toda a vida útil do produto.

CONCLUSÃO

A segurança dos alimentos depende de uma abordagem integrada que envolva todas as etapas da cadeia produtiva, desde a seleção das matérias-primas e materiais de embalagem até o processamento,

armazenamento e distribuição. Os estudos analisados demonstraram que falhas nas Boas Práticas de Fabricação, no monitoramento microbiológico, na escolha dos materiais em contato com os alimentos e no cumprimento da legislação podem favorecer tanto a contaminação microbiológica quanto a migração de substâncias químicas nocivas.

Os quatro casos discutidos, envolvendo fórmulas infantis, carnes prontas, embalagens de fast food e tampas de iogurte, evidenciam que a ausência de medidas preventivas resulta em consequências graves, como surtos de doenças, prejuízos financeiros e danos à reputação das empresas. Esses episódios reforçam que a prevenção deve ser o eixo central da segurança alimentar, especialmente em produtos destinados a consumidores vulneráveis.

Assim, a integração entre Boas Práticas de Fabricação, sistema de Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle (APPCC) e o cumprimento das legislações nacionais e internacionais é indispensável para reduzir riscos e assegurar alimentos seguros. Mais do que atender a exigências regulatórias, investir em prevenção significa promover saúde pública, sustentabilidade e confiança do consumidor, consolidando a credibilidade do setor alimentício.

REFERÊNCIAS

Alamri, M. S., Akram A. A. Qasem, Abdellatif A. Mohamed, Shahzad Hussain, Mohamed A. Ibraheem, Ghalia Shamlan, Hesham A. Alqah, e Ali S. Qasha. 2021. "Food Packaging's Materials: A Food Safety Perspective". Saudi Journal of Biological Sciences 28(8): 4490–99. doi:10.1016/j.sjbs.2021.04.047. Acesso em: 19 nov. 2025.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 1999. Lei (Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária) Lei n. 9782/99. https://www.gov.br/ANVISA/pt-br/setorregulado/regularizacao/alimentos/embalagens. Acesso em: 7 de março de 2025.

Ariosti, A. 2016. "*Managing Contamination Risks From Packaging Materials*". Em Handbook of Hygiene Control in the Food Industry, Woodhead Publishing, 147–77. doi:10.1016/B978-0-08-100155-4.00011-X. Acesso em: 26 out. 2025.

ARVANITOYANNIS, Ioannis S.; BOSNEA, Loulouda. Migration of substances from food packaging materials to foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v. 44, n. 2, p. 63–76, 2004. DOI: 10.1080/10408690490424621.

Badia-Melis, R., U. Mc Carthy, L. Ruiz-Garcia, J. Garcia-Hierro, e J. I. Robla Villalba. 2018. "New trends in cold chain monitoring applications - A review". Food Control 86: 170–82. doi: 10.1016/j.foodcont.2017.11.022.

Barancelli, G. V.; Silva-Cruz, J. V.; Porto, E.; Oliveira, C. A. F. Listeria monocytogenes: ocorrência em produtos lácteos e suas implicações em saúde pública. Arquivos do Instituto Biológico, v. 78, n. 1, p. 155–168, 2011. DOI: 10.1590/1808-1657v78p1552011.

Barry, Vaughn; Winquist, Andrea; Steenland, Kyle. Perfluorooctanoic acid (PFOA) exposures and incident cancers among adults living near a chemical plant. Environmental Health Perspectives, v. 121, n. 11–12, p. 1313, 2013.

Becerril, Raquel, Cristina Nerín, e Filomena Silva. 2020. "Encapsulation Systems for Antimicrobial Food Packaging Components: An Update". Molecules 25(5): 1134. doi:10.3390/molecules25051134.

Begley, T. H.; HSU, W.; Noonan, G.; Diachenko, G. Migration of fluorochemical paper additives from food-contact paper into foods and food simulants. Food Additives & Contaminants: Part A, v. 25, n. 3, p. 384–390, 2008. DOI: 10.1080/02652030701513784.

Brasil, Ministério da Saúde. 1993. Portaria (Brasil. Ministério da Saúde) Portaria GM no 1.428, de 26 de novembro de 1993. https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/1993/prt1428_26_11_1993.html. Acesso em: 22 de julho de 2025.

Brasil, Ministério da Saúde. 1997. Portaria (Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária) Portaria SVS no 326, de 30 de julho de 1997. https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/svs1/1997/prt0326_30_07_1997.html. Acesso em: 23 de julho de 2025.

Brasil, ANVISA. 2004. Resolução (Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária) Resolução RDC no 216, de 15 de setembro de 2004. MS/ANVISA Brasília, DF. https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-de-diretoria-colegiada-rdc-n-498-de-20-de-maio-de-2021-322074116. Acesso em: 7 de março de 2025.

Brasil, ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 123, de 19 de junho de 2001. Aprova o Regulamento Técnico sobre Embalagens e Equipamentos Elastoméricos em Contato com Alimentos. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília,

DF, 20 jun. 2001. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/ANVISA/2001/rdc0123_19_06_2001.html>. Acesso em: 22 maio 2025.

Brasil, ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010. Brasília, DF: ANVISA, 2010. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/ANVISA/2010/rdc0051_26_11_2010.html>. Acesso em: 22 maio 2025.

Brasil, ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 52, de 26 de novembro de 2010. Brasília, DF: ANVISA, 2010. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/ANVISA/2010/rdc0052_26_11_2010.html>. Acesso em: 22 jul. 2025.

Brasil, ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 56, de 16 de novembro de 2012. Brasília, DF: ANVISA, 2012. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/ANVISA/2012/rdc0056_16_11_2012.html>. Acesso em: 22 jul. 2025.

Brasil, ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 589, de 20 de dezembro de 2021. Brasília, DF: ANVISA, 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-rdc-n-589-de-20-de-dezembro-de-2021-322074116>. Acesso em: 22 jul. 2025.

Brasil, ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. ANVISA proíbe lotes da fórmula infantil Nutramigen. Brasília, DF: ANVISA, 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/ANVISA/pt-br/assuntos/noticias-ANVISA/2024/ANVISA-proibe-lotes-da-formula-infantil-nutramigen>. Acesso em: 11 jan. 2026.

Coltro, Leda; Machado, Marina P. Migração específica de antioxidante de embalagens plásticas para alimentos. Polímeros, v. 21, p. 390–397, 2011. DOI: 10.1590/S0104-14282011005000064.

Dias, Diogo Alexandre Belfo. Migração de contaminantes de materiais de embalagem. 2016. Dissertação (Mestrado Integrado em Ciências Farmacêuticas) – Instituto Superior de Ciências da Saúde Egas Moniz, Almada, Portugal, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.26/17578>. Acesso em: 10 set. 2025.

Fabris, Samanta; Freire, Maria Teresa de Alvarenga; REYES, Felix G. Reyes. Embalagens plásticas: tipos de materiais, contaminação de alimentos e aspectos de legislação. Revista Brasileira de Toxicologia, v. 19, n. 2, p. 59–70, 2006.

FDA. Food and Drug Administration. Reckitt/Mead Johnson Nutrition voluntarily recalls certain Nutramigen hypoallergenic powdered infant formula products. Silver Spring, MD: FDA, 2024. Disponível em: <https://www.fda.gov/food/hfp-constituent-updates/reckittmead-johnson-nutrition-voluntarily-recalls-certain-nutramigen-hypoallergenic-powdered-infant>. Acesso em: 11 jan. 2026.

Firme, Louise Valerio; Ueno, Mariko. Avaliação da contaminação das superfícies de embalagens de alumínio de bebidas carbonatadas. Higiene Alimentar, São Paulo, v. 32, n. 284/285, p. 104-110, set./out. 2018. Disponível em:https://docs.bvsalud.org/biblioref/2018/11/964437/284-285-set-out-2018-104-110.pdf. Acesso em: 18 out. 2025.

Fonseca, Janini Galvão; Pereira, Maurício Gomes. Contaminação microbiana de sanduíches em lanchonetes: estudo transversal realizado em Brasília. Epidemiologia e Serviços de Saúde, v. 22, n. 3, p. 509–516, 2013. DOI: 10.5123/S1679-49742013000300016.

Food Poison Journal. Yu Shang Food linked to Listeria outbreak and deaths. Food Poison Journal, 2024. Disponível em: <https://www.foodpoisonjournal.com/food-poisoning-information/yu-shang-food-linked-to-listeria-outbreak-and-deaths/>. Acesso em: 6 ago. 2026.

Fukuda, Keiji. 2015. "Food Safety in a Globalized World". Bulletin of the World Health Organization 93: 212–212. doi: https://doi.org/10.2471/BLT.15.154831.

Guo, Mingming, Madhav P. Yadav, e Tony Z. Jin. 2017. "Antimicrobial edible coatings and films from micro-emulsions and their food applications". International Journal of Food Microbiology 263: 9–16. doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2017.10.002.

INSTITUTO FEDERAL DO PARANÁ. Curso Técnico em Alimentos: embalagens. Curitiba: IFPR, 2013. Disponível em: <https://ifpr.edu.br/pronatec/wp-content/uploads/sites/46/2013/06/Embalagem.pdf>. Acesso em: 5 jun. 2026.

Jorge, Neuza. Embalagens para alimentos. São Paulo: Cultura Acadêmica; Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2013. 194 p.

KIYATAKA, P. H. M.; DANTAS, S. T.; PALLONE, J.

A. L. Method for assessing lead, cadmium, mercury and arsenic in high-density polyethylene packaging and study of the migration into yoghurt and simulant. Food Additives & Contaminants: Part A, v. 31, n. 1, p. 156–163, 2014. DOI: 10.1080/19440049.2013.861612.

KHWALDIA, Khaoula; ARAB-TEHRANY, Elmira; DESOBRY, Stephane. Biopolymer coatings on paper packaging materials. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, v. 9, n. 1, p. 82–91, 2010.
Lima, Keli. Novos casos de recall: quando a Listeria e Salmonella podem virar ingredientes ocultos no seu prato (e no potinho do pet). Semear Food Safety Culture, 2024. Disponível em: <https://semearfoodsafetyculture.com.br/novos-casos-de-recall/>. Acesso em: 12 jan. 2026.

Louredo, Paula. Contaminação dos alimentos. Brasil Escola, 2012. Disponível em: https://brasilescola.uol.com.br/biologia/contaminacao-alimentos.htm. Acesso em: 30 jul. 2025.

Modi, Bindu, Hari Timilsina, Sobika Bhandari, Ashma Achhami, Sangita Pakka, Prakash Shrestha, Devilal Kandel, et al. 2021. "Current Trends of Food Analysis, Safety, and Packaging". International Journal of Food Science 2021(1): 9924667. doi:10.1155/2021/9924667.

Mustafa, Fatima, e Silvana Andreescu. 2018. "Chemical and Biological Sensors for Food-Quality Monitoring and Smart Packaging". Foods 7(10): 168. doi:10.3390/foods7100168. Acesso em: 18 out. 2025.

NDMAIS. Marca famosa de carne recolhe produtos com infecção mortal. NDmais.com.br, 27 nov. 2024. Disponível em: <https://ndmais.com.br/economia/marca-famosa-de-carne-recolhe-produtos-com-infeccao-mortal/>. Acesso em: 6 fev. 2026.

Poças, Maria de Fátima Filipe; Freitas, Ana Cristina. Embalagem & ambiente. Porto: ESB/UCP, 2003. Disponível em: <http://www.esb.ucp.pt/twt/embal

Quintino, Sara Da Silva, e Daniela Rodolpho. 2018. "ESTUDO SOBRE A IMPORTÂNCIA DO APPCC - ANÁLISE DE PERIGOS E PONTOS CRÍTICOS DE CONTROLE - NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS". Revista Interface Tecnológica 15(2): 196–207. doi:10.31510/infa.v15i2.452.

Ribeiro-Furtini, Larissa Lagoa, e Luiz Ronaldo de Abreu. 2006. "Utilização de APPCC na indústria de alimentos". Ciência e Agrotecnologia 30: 358–63. doi:https://doi.org/10.1590/S1413-70542006000200025.

Versino, Florencia, Florencia Ortega, Yuliana Monroy, Sandra Rivero, Olivia Valeria López, e María Alejandra García. 2023. "Sustainable and Bio-Based Food Packaging: A Review on Past and Current Design Innovations". Foods 12(5): 1057. doi:10.3390/foods12051057. Acesso: 10 fev. 2026.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Unsafe food causes 866 million illnesses and 1.5 million deaths annually, young children at highest risk. Geneva: WHO, 2026. Disponível em: <https://www.who.int/news/item/04-06-2026-unsafe-food-causes-866-million-illnesses-and-1.5-million-deaths-annually--young-children-at-highest-risk>. Acesso em: 6 jul. 2026.

Yousefi, Hanie, Hsuan-Ming Su, Sara M. Imani, Kais Alkhaldi, Carlos D. M. Filipe, e Tohid F. Didar. 2019. "Intelligent Food Packaging: A Review of Smart Sensing Technologies for Monitoring Food Quality". ACS Sensors 4(4): 808–21. doi:10.1021/acssensors.9b00440. Acesso em: 25 fev. 2026.

XXVII JORNADA EM ENGENHARIA QUÍMICA
Universidade Federal de Uberlândia
21 a 26 de setembro de 2026
VII SEMANA DA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE CONTAMINANTES QUÍMICOS EM ALIMENTOS: PANORAMA BIBLIOMÉTRICO E ESTADO DA ARTE

[1]Júlia F. do Nascimento-Almeida, [2]Lorranne Marins-Gonçalves, [3]Miria Hespanhol Miranda Reis e [4]Djenaine De Souza

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química da UFU
[2] Discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFU
[3]Docente da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[4]Docente do Instituto de Química da UFU

[1,2,3] Laboratório de Eletroanalítica Aplicada a Contaminantes Alimentícios e Ambientais - Universidade Federal de Uberlândia - Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

[4] Faculdade de Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia - Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

e-mail: lorranne@ufu.br

RESUMO. Contaminantes químicos apresentam origens e comportamentos distintos, o que impede a adoção de uma única estratégia analítica. Este trabalho integra um panorama bibliométrico exploratório a uma revisão crítica das aplicações eletroanalíticas publicadas nos últimos vinte anos. A literatura foi organizada em contaminantes naturais, ambientais, industriais, fármacos, adulterantes e contaminantes de processo. O uso de técnicas voltamétricas, de redissolução, de espectroscopia de impedância eletroquímica e sensores modificados resulta em análises rápidas e portáteis, mas o desempenho depende do par analito-matriz, das etapas de preparação da amostra e da validação. O furfural em bebidas alcoólicas é discutido como estudo de caso: a resposta micromolar foi obtida por voltametria de onda quadrada, enquanto as recuperações entre marcas evidenciaram efeitos de matriz. Conclui-se que técnicas eletroanalíticas são especialmente promissoras para triagem e controle de processo, com confirmação por métodos de referência quando requerida.

Palavras-Chave: voltametria de onda quadrada, biossensores, micotoxinas, furfural, validação analítica.

INTRODUÇÃO

A segurança dos alimentos depende do controle de substâncias que podem estar presentes como consequência da produção, do ambiente, do armazenamento ou do processamento. A legislação brasileira define contaminante como a substância não intencionalmente adicionada que alcança o alimento ao longo dessas etapas (ANVISA, 2022). Essa definição reúne compostos de naturezas muito distintas, desde micotoxinas e resíduos de pesticidas até metais, fármacos veterinários e produtos resultantes do aquecimento.

A diversidade química dos contaminantes acarreta dificuldades analíticas. Métodos cromatográficos e espectrométricos permanecem essenciais para separação, identificação e confirmação, porém podem demandar preparo de amostra, instrumentação de maior porte e consumo de solventes. A eletroanálise oferece uma resposta complementar: mede propriedades elétricas associadas à transferência de carga, à acumulação do analito ou à alteração da interface eletrodo-solução, com possibilidade de miniaturização e leitura no local (RIZZOTTO *et al.*, 2023; TOMAC *et al.*, 2024).

As vantagens frequentemente atribuídas a sensores eletroquímicos - rapidez, baixo custo e sensibilidade - não são universais. Em alimentos, proteínas, lipídios, açúcares, sais, pigmentos e compostos fenólicos podem competir pela superfície do eletrodo de trabalho, produzir sinais semelhantes ou causar passivação. Materiais nanoestruturados, aptâmeros, imunorreagentes e polímeros molecularmente impressos ampliam as possibilidades de reconhecimento, mas também introduzem variabilidade de fabricação e exigem controles adequados (ELFADIL *et al.*, 2021).

Diante desse cenário, este trabalho teve como objetivo reorganizar criticamente o panorama das aplicações eletroanalíticas na determinação de contaminantes químicos em alimentos, articulando as classes de contaminantes, as estratégias de detecção, o desempenho em matrizes reais e as lacunas de validação. O furfural em bebidas alcoólicas foi adotado como estudo de caso para discutir, com dados experimentais, o

equilíbrio entre simplicidade operacional e efeito de matriz.

METODOLOGIA

Foi conduzida uma revisão narrativa em duas camadas. A primeira utilizou quatro levantamentos complementares concluídos em 21 de agosto de 2026, com recorte preferencial dos vinte anos anteriores: (i) aplicações empíricas de métodos eletroanalíticos em alimentos; (ii) contaminantes naturais, industriais, fármacos, adulterantes e contaminantes de processo; (iii) contaminantes de processo avaliados por eletroanálise; e (iv) determinação eletroanalítica de furfural. Os relatórios foram utilizados para localizar a literatura, e não como fontes científicas finais.

Na segunda camada, foram priorizados artigos de revisão e estudos primários identificados nesses levantamentos. Para cada aplicação, foram considerados analito, classe, matriz, eletrodo ou elemento de reconhecimento, técnica, preparo da amostra, uso de amostra real, recuperação, precisão e comparação com método ou material de referência. Duplicatas e estudos sem relação direta com alimentos foram excluídos da síntese principal. A interpretação privilegiou a robustez da evidência, e não apenas o menor limite de detecção.

O panorama bibliométrico foi mantido a partir do levantamento original das autoras na Web of Science, com 8.726 registros entre 2005 e 2025 e combinação dos termos de tópico “contaminants”, “analysis” e “foods”. Foram preservados o gráfico anual e os mapas de coocorrência e sobreposição elaborados no VOSviewer, com limiar mínimo de 100 ocorrências. Como o arquivo bruto e todos os parâmetros de exportação não acompanharam esta revisão, os resultados bibliométricos foram tratados exclusivamente como um panorama descritivo; o valor de 2025 foi mantido como parcial.

O estudo de caso baseou-se em Marins-Gonçalves *et al.* (2026). Além dos voltamogramas, foram reanalisados os valores de recuperação informados para três marcas de cachaça, rum, conhaque, uísque e bebida aperitiva. As médias foram calculadas por tipo de bebida e apresentadas juntamente com os resultados individuais, sem substituir a avaliação original.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Panorama bibliométrico e classificação

A Figura 1 organiza os contaminantes por origem e finalidade do controle. A classificação é útil para estruturar a revisão, mas não determina, isoladamente, o mecanismo de detecção. Metais podem ser concentrados e redissolvidos por técnicas de stripping; moléculas eletroativas podem ser oxidadas ou reduzidas diretamente; já toxinas, resíduos veterinários e adulterantes frequentemente requerem elementos de reconhecimento ou tratamento quimiométrico.

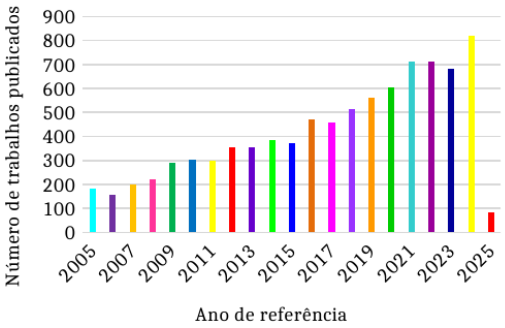
Figura 1 - Classificação dos principais grupos de contaminantes químicos em alimentos.



Fonte: Elaborado pelas autoras com base em ANVISA (2022), EFSA (2026) e na revisão da literatura.

O levantamento bibliométrico original mostra crescimento da produção ao longo do período, com maior volume nos anos recentes (Figura 2). O dado reduzido de 2025 reflete a indexação parcial do momento de exportação e não sustenta uma conclusão de queda. Mais importante que o número absoluto é a ampliação do vocabulário associado à segurança dos alimentos, à avaliação de risco e às plataformas de análise.

Figura 2 - Evolução anual dos documentos do levantamento original (2005-2025; n = 8.726; 2025 parcial).



Fonte: Os autores, 2026.

Nos mapas de palavras-chave, micotoxinas, pesticidas, metais, resíduos e acrilamida aparecem conectados a termos de exposição, risco, cromatografia, extração e validação (Figura 3). A centralidade da cromatografia reforça que a eletroanálise deve ser discutida como ferramenta complementar ou de triagem, e não como substituta universal. As cores do mapa temporal indicam o ano médio das publicações associadas ao termo; não equivalem à frequência de citação.

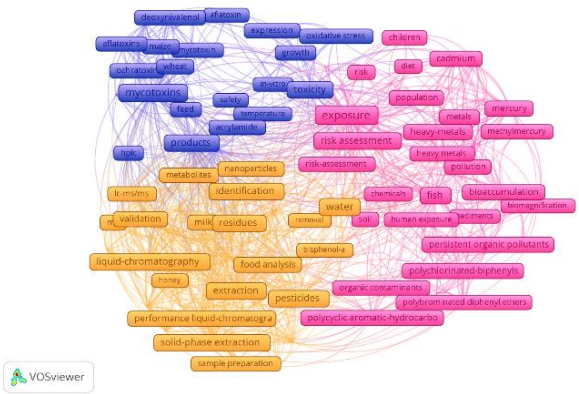
Evidências por classe de contaminante

Contaminantes naturais

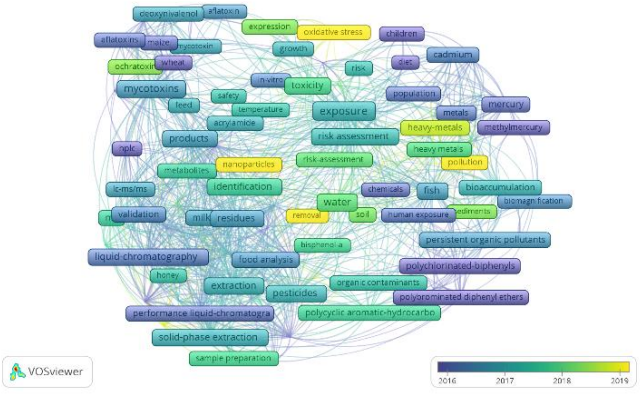
Micotoxinas são o grupo mais consolidado. Imunossensores, aptassensores e MIPs (*Molecularly Imprinted Polymer electrode* ou eletrodo modificado com polímero impresso molecularmente) têm sido empregados para aflatoxinas, ocratoxina A, zearalenona e outras toxinas, com leituras voltamétricas ou impedimétricas. Um imunossensor de nanofibras de zeína/polipirrol permitiu detecção portátil de aflatoxina B1, ilustrando a integração entre bioreconhecimento, eletrodo descartável e instrumentação compacta (DOS SANTOS *et al.*, 2023). O avanço técnico é relevante, mas a extrapolação exige estabilidade do reagente biológico e avaliação em diferentes lotes de cereais e derivados.

Figura 3 - Mapas bibliométricos de palavras-chave: (a) coocorrência e (b) sobreposição temporal.

(a)



(b)



Fonte: Os autores, 2026.

Contaminantes naturais

Micotoxinas são o grupo mais consolidado. Imunossensores, aptassensores e MIPs (*Molecularly Imprinted Polymer electrode* ou eletrodo modificado com polímero impresso molecularmente) têm sido empregados para aflatoxinas, ocratoxina A, zearalenona e outras toxinas, com leituras voltamétricas ou impedimétricas. Um imunossensor de nanofibras de zeína/polipirrol permitiu detecção portátil de aflatoxina B1, ilustrando a integração entre bioreconhecimento, eletrodo descartável e instrumentação compacta (DOS SANTOS *et al.*, 2023). O avanço técnico é relevante, mas

a extrapolação exige estabilidade do reagente biológico e avaliação em diferentes lotes de cereais e derivados.

Contaminantes ambientais e pesticidas

A literatura reúne determinação direta e sensores modificados para organofosforados, carbamatos, neonicotinoides e fungicidas. Eletrodos de diamante dopado com boro e técnicas de pulso permitem avaliar mais de um pesticida em infusões e outros alimentos (GALLI *et al.*, 2006; BAKIRHAN *et al.*, 2018). O principal desafio não é apenas gerar um pico mensurável, mas distinguir o alvo de compostos coextraídos e demonstrar desempenho nas concentrações relevantes para fiscalização.

Contaminantes industriais e inorgânicos

Metais pesados apresentam forte compatibilidade com voltametria de redissolução. Meucci *et al.* (2009) combinaram digestão de tecido de peixe, purificação em fase sólida, eletrodos impressos descartáveis e SWASV (*Square Wave Anodic Stripping Voltammetry* ou Voltametria de Onda Quadrada Adsortiva) para Cd, Cu, Pb e Hg, com validação por materiais de referência. O exemplo evidencia que a portabilidade da leitura não elimina o preparo da amostra. Para corantes sintéticos, a modificação da superfície aumenta a sensibilidade, mas produtos coloridos e multicomponentes continuam exigindo ensaios de interferência.

Fármacos humanos e veterinários

Resíduos de antibióticos em leite concentram grande parte das aplicações. A revisão de de Faria *et al.* (2021) destaca seis classes de antibióticos e mostra que nanomateriais, aptâmeros e MIPs podem ampliar detectabilidade e reconhecimento. Entretanto, proteínas e gorduras alteram o perfil voltamétrico, tornando o preparo da amostra e a comparação com métodos cromatográficos componentes decisivos da validação.

Adulterantes: Nesse grupo, a pergunta analítica pode ser específica como detectar uma substância adicionada ou global, como diferenciar padrões de autenticidade. Voltametria, línguas eletrônicas, quimiometria e MIPs são estratégias recorrentes (TSOPELAS, 2025). Em abordagens de classificação, a robustez depende da representatividade das amostras de treinamento, da validação externa e do controle de variações legítimas de origem, safra e processamento.

Contaminantes de processo

Acrilamida e 5-hidroximetilfurfural (HMF) dominam o conjunto recuperado, seguidos por furfural, metilimidazóis e outros produtos de reações térmicas. Sensores biomiméticos, MIPs e eletrodos modificados foram aplicados a batatas, pães, café, mel e bebidas. Varmira *et al.* (2018) obtiveram resultados comparáveis a GC-MS (*Gas chromatography–mass spectrometry* ou Cromatografia Gasosa com Detector de Massas) para acrilamida, enquanto Salhi *et al.* (2020) demonstraram determinação voltamétrica direta de HMF em mel. Esses casos confirmam o potencial da eletroanálise, mas também mostram que a matriz e a formação simultânea de produtos estruturalmente semelhantes são restrições centrais.

A síntese das classes indica que a escolha racional começa pela pergunta analítica e termina na decisão de uso (Figura 4). Um limite de detecção muito baixo, isoladamente, não compensa baixa reprodutibilidade, recuperação inadequada ou ausência de comparação. Para uso regulatório, a validação deve ser proporcional ao risco da decisão; para triagem, devem estar claros o ponto de corte e o procedimento de confirmação.

Figura 4 - Percurso proposto para desenvolvimento e avaliação de métodos eletroanalíticos em alimentos.



Fonte: Os autores, 2026.

Furfural em bebidas: estudo de caso

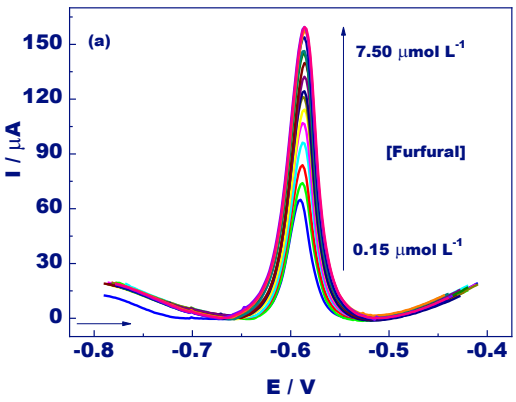
O furfural é formado pela degradação de pentoses durante aquecimento, processamento e armazenamento e pode atuar como indicador de qualidade em bebidas e outros alimentos. Sensores de baixo custo baseados em MIP já foram aplicados à sua determinação em bebidas, e plataformas molecularmente impressas também foram avaliadas em mel (PESAVENTO *et al.*, 2021; CUTAIA *et al.*, 2025). Esse conjunto confirma que o composto é

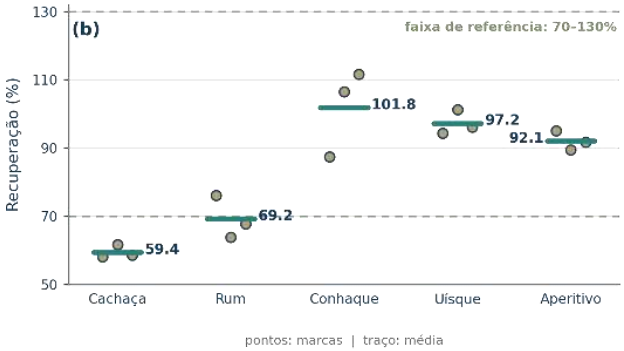
um alvo recorrente da eletroanálise, com diferentes compromissos entre seletividade, preparação do sensor e simplicidade de uso.

Marins-Gonçalves *et al.* (2026) utilizaram voltametria de onda quadrada e eletrodo sólido de amálgama de prata polida em tampão Britton-Robinson. A corrente aumentou entre 0,15 e 7,50 µmol L^{-1} (Figura 5a), mas a curva apresentou perfil sigmoidal associado à adsorção, demandando tratamento pela equação de Hill. A necessidade de modelagem é um resultado importante: demonstra que linearidade, renovação da superfície e mecanismo eletroquímico devem ser avaliados conjuntamente.

A aplicação exigiu apenas diluição das bebidas, porém as recuperações variaram entre marcas e matrizes. As médias foram 59,4% para cachaça, 69,2% para rum, 101,8% para conhaque, 97,2% para uísque e 92,1% para bebida aperitiva (Figura 5b). Os valores individuais abrangeram 58,08-111,58%. O gráfico evidencia que o desempenho satisfatório em eletrólito não garante equivalência em todas as amostras; cachaça e parte das amostras de rum ficaram abaixo da faixa de 70-130% usada como referência no estudo.

Figura 5 - Estudo de caso do furfural: (a) resposta voltamétrica e (b) recuperação em três marcas de cada bebida.





Fonte: Adaptado e recalculado a partir de Marins-Gonçalves *et al.* (2026), Figura 5 e Tabela 2.

O HMF alterou o sinal analítico e a adsorção dificultou a renovação completa da superfície. Essas limitações não anulam o valor do procedimento; ao contrário, definem seu domínio de aplicação e indicam etapas de melhoria, como correção de matriz, maior painel de interferentes, comparação com técnica de referência e critérios objetivos de regeneração. A amálgama sólida reduz a geração de mercúrio livre em relação a eletrodos tradicionais, mas ainda requer manipulação e descarte específicos.

Lacunas e perspectivas

A literatura analisada é rica em provas de conceito e em limites de detecção baixos, mas menos uniforme em precisão interdia, estabilidade entre lotes, amostras não fortificadas e comparação com métodos oficiais. A publicação sistemática de recuperações insatisfatórias e interferências é necessária para evitar uma visão excessivamente otimista do desempenho em matriz real.

A próxima etapa de maturidade envolve fabricação reprodutível de eletrodos, protocolos simplificados de preparo, controles positivos e negativos, materiais de referência e validação multicêntrica. Integração com dispositivos impressos, potenciostatos portáteis e tratamento quimiométrico pode ampliar a capacidade de triagem, desde que o modelo seja testado em amostras externas e que a incerteza da decisão seja reportada.

Assim, a contribuição mais realista da eletroanálise está em triagem no local, monitoramento de processos e priorização de amostras. Resultados próximos aos limites regulatórios ou com consequências sanitárias relevantes devem ser confirmados por métodos de referência, preservando rastreabilidade e segurança da decisão analítica.

CONCLUSÃO

O panorama bibliométrico e a revisão atualizada mostram que a eletroanálise alcança todas as principais classes de contaminantes químicos em alimentos.

Voltametria, redissolução, impedância e sensores com reconhecimento molecular oferecem rapidez, portabilidade e flexibilidade, mas seu desempenho é condicionado pela matriz, pelo preparo da amostra e pela reprodutibilidade da interface.

O estudo de caso do furfural torna essa conclusão concreta: a resposta micromolar e a análise após diluição demonstram viabilidade, enquanto a dispersão das recuperações, a adsorção e a interferência de HMF delimitam a aplicação. Portanto, métodos eletroanalíticos são particularmente úteis para triagem e controle rápido, desde que a validação em amostras reais e a confirmação quando necessária façam parte do desenho analítico.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à FAPEMIG, à CAPES, ao CNPq e à Universidade Federal de Uberlândia pelo apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 722, de 1º de julho de 2022. Dispõe sobre limites máximos tolerados de contaminantes em alimentos, os princípios gerais para seu estabelecimento e os métodos de análise para fins de avaliação de conformidade. Brasília: ANVISA, 2022.

BAKIRHAN, N. K.; USLU, B.; OZKAN, S. A. The detection of pesticide in foods using electrochemical sensors. In: Food Safety and Preservation. Elsevier, 2018. doi:10.1016/B978-0-12-814956-0.00005-6.

CUTAIA, A.; PROSPERI, S.; ZANONI, C.; ALBERTI, G. Molecularly imprinted polypyrrole-based electrochemical sensor for furaldehydes determination in Italian honey samples. *Scientific Reports*, 2025. doi:10.1038/s41598-025-04802-x.

DE FARIA, L. V.; LISBOA, T. P.; CAMPOS, N. S.; ALVES, G. F.; MATOS, M. A. C.; MATOS, R. C.; MUÑOZ, R. A. A. Electrochemical methods for the determination of antibiotic residues in milk: a critical review. *Analytica Chimica Acta*, v. 1173, 338569, 2021. doi:10.1016/j.aca.2021.338569.

DOS SANTOS, D. M.; MIGLIORINI, F. L.; SOARES, A. C.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JR., O. N.; CORREA, D. S. Electrochemical immunosensor made with zein-based nanofibers for on-site detection of aflatoxin B1. *Electroanalysis*, v. 35, e202100672, 2023. doi:10.1002/elan.202100672.

ELFADIL, D.; LAMAOUI, A.; DELLA PELLE, F.; AMINE, A.; COMPAGNONE, D. Molecularly imprinted polymers combined with electrochemical sensors for food contaminants analysis. *Molecules*, v. 26, 4607, 2021. doi:10.3390/molecules26154607.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA). Chemical contaminants in food and feed. Parma: EFSA, 2026. Disponível em: https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/chemical-contaminants-food-feed. Acesso em: 21 ago. 2026.

GALLI, A.; DE SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Electroanalytical techniques for the determination of pesticides in foods. *Química Nova*, v. 29, p. 105-112, 2006. doi:10.1590/S0100-40422006000100020.

MARINS-GONÇALVES, L.; OLIVEIRA, M. H.; DE SOUZA, D. Electroanalytical approach for micromolar determination of furfural in alcoholic beverages using solid amalgam electrode. *Microchemical Journal*, v. 220, 116573, 2026. doi:10.1016/j.microc.2025.116573.

MEUCCI, V.; LASCHI, S.; MINUNNI, M.; PRETTI, C.; INTORRE, L.; SOLDANI, G.; MASCINI, M. An optimized digestion method coupled to electrochemical sensor for the determination of Cd, Cu, Pb and Hg in fish by square wave anodic stripping voltammetry. *Talanta*, v. 77, p. 1143-1148, 2009. doi:10.1016/j.talanta.2008.08.008.

PESAVENTO, M.; MERLI, D.; BIESUZ, R.; ALBERTI, G.; MARCHETTI, S.; MILANESE, C. A MIP-based low-cost electrochemical sensor for 2-furaldehyde detection in beverages. *Analytica Chimica Acta*, v. 1142, p. 201-210, 2021. doi:10.1016/j.aca.2020.10.059.

RIZZOTTO, F.; KHALIFE, M.; HOU, Y.; CHAIX, C.; LAGARDE, F.; SCARAMOZZINO, N.; VIDIC, J. Recent advances in electrochemical biosensors for food control. *Micromachines*, v. 14, 1412, 2023. doi:10.3390/mi14071412.

SALHI, I.; SAMET, Y.; TRABELSI, M. Direct electrochemical determination of very low levels of 5-hydroxymethyl furfural in natural honey by cyclic and square wave voltammetric techniques. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 114326, 2020. doi:10.1016/j.jelechem.2020.114326.

TOMAC, I.; ADAM, V.; LABUDA, J. Advanced chemically modified electrodes and platforms in food analysis and monitoring. *Food Chemistry*, v. 460, 140548, 2024. doi:10.1016/j.foodchem.2024.140548.

TSOPELAS, F. Electroanalytical approaches to combatting food adulteration: advances in non-enzymatic techniques for ensuring quality and authenticity. *Molecules*, v. 30, 876, 2025. doi:10.3390/molecules30040876.

VARMIRA, K.; ABDI, O.; GHOLIVAND, M. B.; GOICOECHEA, H. C.; JALALVAND, A. R. Intellectual modifying a bare glassy carbon electrode to fabricate a novel and ultrasensitive electrochemical biosensor: application to determination of acrylamide in food samples. *Talanta*, v. 176, p. 509-517, 2018. doi:10.1016/j.talanta.2017.08.069.

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DA CASTANHA-DO-BRASIL (*Bertholletia excelsa* H.B.K.): PROCESSO SÓLIDO-LÍQUIDO E POR PRENSA À QUENTE

[1] Isadora Basso Esteves Pires, [1] Rosemaria Alves Pereira Dutra, [2] Tewton Wai Wai, [3]Matheus Martins da Silveira, [3]Juliana de Souza Ferreira

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

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

e-mail: isadora.basso@ufu.br

RESUMO: A convivência secular dos povos indígenas com a floresta amazônica possibilitou o desenvolvimento de conhecimentos tradicionais relacionados ao manejo sustentável da biodiversidade. No sul do estado de Roraima, os indígenas da etnia Wai Wai encontram na cadeia extrativista da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) uma importante fonte de subsistência e geração de renda. Entretanto, o processamento dessa matéria-prima ainda é predominantemente realizado de forma manual, e as dificuldades logísticas, associadas aos longos deslocamentos fluviais e terrestres, representam desafios para o aproveitamento e a comercialização do produto. Nesse contexto, o presente projeto teve como objetivo realizar a extração do óleo de castanha-do-Brasil, buscando avaliar diferentes métodos de obtenção e contribuir para a agregação de valor à matéria-prima. O processo compreendeu as etapas de seleção, higienização, descascamento e trituração das amêndoas, seguidas da extração do óleo por prensagem manual e pelo método de Soxhlet, utilizando éter de petróleo e etanol como solventes extratores. Os resultados mostraram que, tanto a substituição do éter de petróleo pelo etanol, como o processo pela prensa à quente, podem ser alternativas viáveis a serem empregados na comunidade indígena WaiWai.

Palavras-chave: Castanha-do-Pará; métodos de extração, solvente verde, sustentabilidade.

INTRODUÇÃO

Na Amazônia, há diversos relatos que comprovam que os povos indígenas convivem secularmente com a floresta. Essa convivência possibilitou o desenvolvimento de conhecimentos e técnicas específicas de manejo dos diferentes ecossistemas, voltadas à exploração sustentável da biodiversidade dessas áreas. Os indígenas da etnia Wai Wai que habitam as florestas da Amazônia no sul do estado de Roraima encontram na Castanha-do-Brasil, também conhecida como Castanha-do-Pará ou Castanha da Amazônia, a principal fonte de renda e sustento do seu povo. A semente da castanha é consumida na alimentação, o óleo é extraído para diversos usos e da torta, após a extração do óleo, são produzidos alimentos derivados (farinha, doces, mingaus). Além disso, partes da árvore são utilizadas na confecção de artefatos tradicionais, como o arco utilizado na caça (Almeida, 2018).

A obtenção das castanhas, que ocorre entre abril e agosto (período de chuvas), envolve o processo desde a coleta dos ouriços até a seleção das castanhas e é realizado diretamente e manualmente pelos indígenas, que viajam de canoa da aldeia e caminham longos trechos até a base onde se encontram as castanheiras. Na região das castanheiras, que podem atingir até 50 metros de altura, os Wai Wai encontram no chão uma grande quantidade de ouriços, que são os frutos da castanheira e que contêm entre 15 e 20 castanhas por ouriço. Com o uso de facões, eles quebram os ouriços para

retirar as castanhas, limpá-las e ensacá-las em sacos de fibra para o transporte até a comunidade. De volta à base, ocorre a lavagem e a seleção das castanhas boas, ensacadas novamente e, então, o transporte por canoas e, finalmente, o seu armazenamento em galpões na comunidade onde passam por nova lavagem e embalagem para comercialização ou consumo (Almeida, 2018). As castanhas-do-Brasil são transportadas de Roraima em caminhões para Manaus (Amazonas) e de barco para Belém (Pará), onde são destinadas para as indústrias alimentícias locais e de todo o país (Bacellar, 2022).

A implantação de tecnologias de beneficiamento, extração de óleo e obtenção de produtos derivados da castanha-do-Pará pode gerar impactos positivos para as comunidades WaiWai, através da agregação de valor ao produto, garantia de melhor qualidade e ampliação das possibilidades de comercialização, o que permite elevar a renda local, criar oportunidades de trabalho e fortalecer a economia comunitária. Essas iniciativas representam, portanto, uma estratégia para promover o desenvolvimento sustentável das comunidades indígenas.

Iniciativas de governos estaduais e federal tem financiado e viabilizado a construção de fábricas e a mecanização das etapas de obtenção dos projetos da região, incluindo, portanto, a Castanha-do-Brasil (SOARES, 2024; EMBRAPA, 2023). A EMBRAPA e o Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços (MDIC) firmaram em 2023 um Protocolo de Cooperação, que inclui a criação de catálogo de máquinas e equipamentos para agricultores familiares, povos e comunidades tradicionais da Amazônia, visando a industrialização e o desenvolvimento de novos equipamentos.

Nesse contexto, este estudo propôs investigar a extração do óleo da castanha-do-Pará, a partir de diferentes métodos: extração sólido-líquido e extração por prensa à quente. Além disso, avaliou-se o potencial do etanol, um solvente verde, como alternativa ao éter de petróleo.

METODOLOGIA

Preparo das Amostras

Os ouriços de castanha-do-brasil foram rompidos com auxílio de prensa hidráulica SL-10 (Solab). Em seguida, para a realização do descascamento, as castanhas foram expostas ao vapor (2 min após fervura) e, em seguida, as cascas foram retiradas manualmente com martelos de cozinha e faca, de forma a manter as amêndoas inteiras.

As amêndoas foram selecionadas manualmente, com descarte das unidades que apresentavam sinais visíveis de fungos, oxidação ou escurecimento. Em seguida, o material foi imerso em solução de hipoclorito de sódio a 50 mg L^{-1} por 30 min. Durante essa etapa, também foi realizada a separação por flutuação, com eliminação das amêndoas que apresentavam indícios de deterioração.

Em seguida, as amêndoas foram secas em estufa por 12h a 60 °C. Depois do resfriamento, foram mantidas em embalagens herméticas e guardadas em geladeira (4ºC a 10ºC) até serem usadas no processo de extração. Antes das extrações, as amêndoas foram trituradas e 50 g de amostra foram usadas para o processo de extração do óleo.

Para avaliar o efeito da umidade, amêndoas frescas (logo após o descascamento) também foram usadas para a extração do óleo.

Extração por Soxhlet

As extrações foram realizadas em aparelho Soxhlet, sendo empregados dois solventes: éter de petróleo e etanol, como solvente verde, sendo este último avaliado como alternativa na extração de óleo de castanha-do-Brasil por Freitas et al. (2007). A

metodologia desta extração sólido-líquido foi realizada de acordo com Almeida et al. (2025). Foi utilizada uma proporção solvente:castanha moída de 15:1 (v/m), e a extração foi realizada durante 8 h. Uma manta de aquecimento foi utilizada para aquecer o solvente até seu ponto de ebulição. Água foi utilizada no condensador e recirculada a partir de um banho termostático para mantê-la a 7 ± 1 °C. Após a extração, o óleo e o solvente foram separados em um evaporador rotativo (rotavapor) a 50 ± 2 °C sob vácuo, o qual foi controlado manualmente durante a evaporação rotativa.

Extração por Prensagem

Outro método utilizado para a extração do óleo de castanha-do-Pará foi a prensagem a quente, empregando-se uma prensa manual de pequeno porte.

O material preparado foi então introduzido gradualmente na prensa extratora manual, sendo submetido à compressão mecânica. A pressão aplicada promoveu a ruptura das estruturas celulares da castanha, permitindo a liberação e a coleta do óleo. O óleo extraído foi coletado em recipiente previamente identificado e posteriormente pesado para determinação da massa obtida.

Cálculo de Rendimento

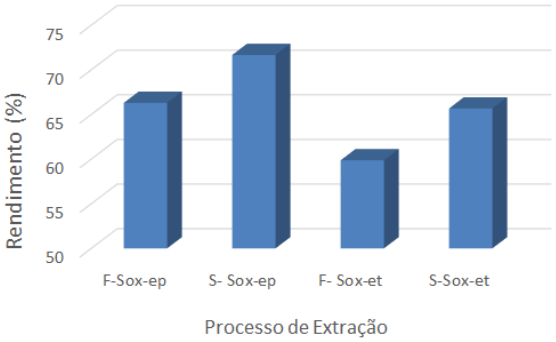
Para ambos os processos, foram registradas a massa da amostra triturada e a massa de óleo obtida. O rendimento da extração foi calculado pela relação entre a massa de óleo extraído e a massa da amostra preparada, conforme a Equação 1:

$$Rendimento\ (\%): \frac{m_{óleo\ extraído}}{m_{amostra}} \times 100 \qquad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos processos de extração sólido-líquido, usando éter de petróleo e etanol, estão apresentados na Figura 1.

Figura 1 –processos de extração sólido-líquido: comparação entre éter de petróleo e etanol



**F: fresca; S: seca; Sox: Soxhlet; ep: éter de petróleo; et: etanol*

Primeiramente, ao se avaliar o efeito da etapa de secagem, observa-se que o rendimento da extração foi maior para as castanhas secas. Ao se usar o éter de petróleo, o rendimento foi 5,4% superior ao rendimento do processo usando amostra fresca (úmida). Resultado semelhante foi verificado, ao se empregar o etanol como solvente, sendo que o rendimento da extração para a amostra seca foi 5,8 maior que o processo usando amostra fresca.

Com relação ao tipo de solvente, como já era esperado, o rendimento ao se empregar o éter de petróleo é de 71,7% (amostra seca), enquanto o resultado para o ensaio com etanol foi de 65,7%, ou seja, 6% inferior.

Entretanto, deve-se ressaltar as vantagens do etanol, visto que é um solvente verde, é produzido abundantemente no Brasil e será de manuseio mais fácil e não tóxico para usuários indígenas da comunidade WaiWai.

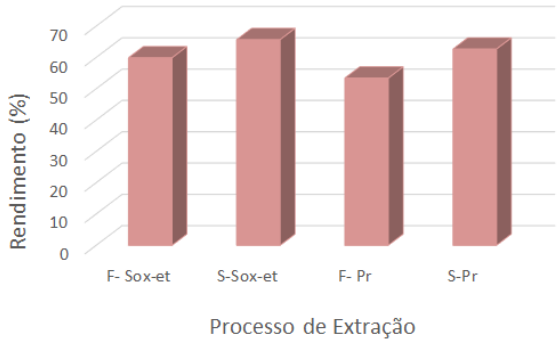
A eficiência do processo por prensa à quente está indicada na Figura 2.

Observa-se que essa diferença é ainda mais pronunciada para as amostras submetidas à secagem, com rendimento 9% superior ao obtido no ensaio realizado com a castanha fresca.

O rendimento da extração por prensa à quente, foi de 62,7%, portanto, apenas 3% menor que a extração por etanol.

Embora os resultados tenham sido obtidos utilizando uma prensa manual de pequeno porte, os resultados indicam que este método pode ser eventualmente aplicado em escala ampliada. Entretanto, para se ter seu emprego viabilizado, exige-se a avaliação de equipamentos com capacidade compatível com as necessidades de produção da comunidade WaiWai.

Figura 2 –processos de extração sólido-líquido: comparação entre éter de petróleo e etanol



**F: fresca; S: seca; Sox: Soxhlet; et: etanol; Pr: prensa*

CONCLUSÃO

Este estudo indicou que é possível substituir o solvente em um processo de extração sólido-líquido de éter de petróleo para etanol, tornando a técnica mais sustentável com menor impacto ambiental e risco para usuários.

Além disso, nas condições avaliadas, os resultados indicaram que a secagem prévia das castanhas possibilitou a obtenção de rendimentos por prensagem a quente semelhantes aos observados na extração sólido-líquido utilizando etanol.

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

ALMEIDA, R. 2018. Tîtko: a jornada épica da castanha do povo Wai Wai. Medium. 30 jul. 2018. Disponível em: https://medium.com/hist%C3%B3rias socioambientais/t%C3%AEtko-a-jornada-%C3%A9pica-da-castanha-do-povo-wai-wai-cfb89427f5ab. Acesso em: 09 abril 2026.

ALMEIDA, R.F., DE SOUZA, P., T., NEUENFELDT, N.H., RABELO, L.S.D., HIJO, A.A.C.T., PEREIRA, G.S.L., LUZ, G.M., DE OLIVEIRA, S.S., MORGANO, M.A., RUIZ, A.L.T.G., SAMPAIO, K.A., FOGLIO, M.A, PALLONE, J.A.L., ROCHA, L.O., BATISTA, E.A.C.. Recovery of Brazil nut cake oil as the first step toward designing a sustainable Amazonian biorefinery, Journal of Food Composition and Analysis, v. 148, p 108479, 2025.

BACELLAR, C. 2022. Indígenas Wai Wai contam com a castanha-do-brasil como principal fonte de renda em Roraima. Portal da Amazônia. 23 de maio de 2022. Disponível em: https://portalamazonia.com/roraima/indigenas-wai-wai-contam-com-a-castanha-do-para-como-principal-fonte-de-renda-em-roraima/. Acesso em 22 de abril de 2026.

CARVALHO, A.N., ABREU, L.F., de FREITAS, A.F. Obtenção e caracterização de farinha, concentrado e isolado proteico derivados da castanha-do-Brasil. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (Embrapa Amazônia Oriental. Online). v. 176. P. 1- 10, 2025.

EMBRAPA. Governo busca mecanização para agricultura familiar e povos tradicionais. 21 de dezembro de 2023. Disponível em: https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/85946178/governo-busca-mecanizacao-para-agricultura-familiar-e-povos-tradicionais. Acesso em: 22 de abril de 2026.

FREITAS, S. P.; FREITAS-SILVA, O.; MIRANDA, I. C.; COELHO, M. A. Z. Extração e fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-Brasil com etanol. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 27, supl., p. 14-17, 2007.

SOARES, P. 2024. Fábrica de beneficiamento de castanhas no território indígena Zoró é inaugurada e integra programa PAA da CONAB. **Programa REM**.

26 de abril de 2024. Disponível em: https://rem.sema.mt.gov.br/noticias/fabrica-de-beneficiamento-de-castanhas-no-territorio-indigena-zoro-e-inaugurada-e-integra-programa-paa-da-conab/. Acesso em 22 de abril de 2026.

EIXO TEMÁTICO

Gestão Ambiental e Energias Sustentáveis

6 trabalhos publicados

ANÁLISE DO RENDIMENTO DE BIO-ÓLEO NA PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DA BORRA DE CAFÉ: INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS

[1]Geovana F. de Moraes, [1]Maria V. F. da Silva, [1]Nathália A. L. Costa, [2]Gabriela S. Spirlandelli, [3]Líbia Diniz Santos e [3]Marcos A. S. Barrozo

[1] Discentes do curso de graduação em Engenharia Química (Iniciação Científica)
[2] Discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (Doutorado)
[3] Professor Titular da Faculdade de Engenharia Química da UFU (Orientadores)

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

RESUMO. A borra de café é um resíduo abundante e rico em compostos orgânicos, com potencial para conversão termoquímica em biocombustíveis. Este trabalho avaliou o rendimento de bio-óleo obtido por pirólise assistida por micro-ondas de borra de café , empregando um Planejamento Composto Central rotacional , com temperatura (358,6–641,4 °C) e tempo de residência (15,9–44,14 min) como variáveis independentes. Os rendimentos variaram de 27,45% a 33,58% (m/m) e a equação de previsão ajustada explicou 90,34% da variabilidade dos dados . O tempo de residência apresentou efeito linear positivo significativo, enquanto a temperatura exibiu efeito quadrático negativo significativo, indicando efeito não linear desta variável. A interação entre variáveis (tempo x temperatura) revelou-se um efeito de grande magnitude e relevância (p=0,0023). O maior rendimento ocorreu no ensaio 6 (500°C, 44,14 min) confirmando a forte sinergia entre tempo e temperatura na conversão de voláteis.

Palavras-Chave: biomassa, planejamento composto central, superfície de resposta, biochar, energia renovável

INTRODUÇÃO

A contenção do aquecimento global exige a substituição acelerada de combustíveis fósseis por fontes renováveis. A expansão de energia renovável está associada à redução de emissão de CO_2 e também a menor risco climático (Bilgili *et al*, 2024). Nesse cenário, a biomassa tem papel estratégico por ser um recurso renovável e abundante, capaz de integrar rotas de valorização energética e de resíduos, dentro de uma economia circular (Carrillo-rodríguez *et al*, 2025). De acordo com Bridgwater (2012), o bio-óleo produzido a partir de biomassa é um substituto promissor para combustíveis que são utilizados na indústria, em equipamentos como caldeiras, fornos, motores e turbinas.

Para converter a biomassa em produtos de maior valor agregado, como bio-carvão e bio-óleo, são aplicadas etapas de depolimerização e desoxigenação via rotas termoquímicas. O rendimento e qualidade destes produtos dependem fortemente da temperatura, do tempo de residência, da taxa de aquecimento e das características da biomassa (Aboelela *et al*, 2023). Entre os processos termoquímicos, destaca-se a pirólise, que aquece a biomassa em atmosfera inerte (Bridgwater, 2012; Amrullah *et al*, 2024).

A pirólise pode ser realizada de forma convencional, com uma fonte de calor aquecendo as partículas de biomassa a partir do exterior, ou assistida por micro-ondas, utilizando ondas eletromagnéticas que aquecem o material de maneira uniforme (Domínguez *et al.,* 2007, Foong *et al*, 2024; Che *et al*, 2025). O aquecimento por micro-ondas destaca-se pelo aquecimento rápido iniciado no interior da partícula, tendo assim com condições favoráveis para a eficiência do processo de pirólise (Yin, 2012).

A borra do café é um resíduo abundante e na maioria das vezes não aproveitado e pode ser uma biomassa adequada para a pirólise devido a sua rica composição em celulose, lignina e diversos compostos orgânicos (Pérez-Merchán *et al.,* 2025; Carrillo-rodríguez *et al*, 2025; Awad *et al*, 2024).

Estudos recentes mostram que resíduos de café podem gerar bio-óleo com maior poder calorífico superior, composição rica em ácidos graxos e hidrocarbonetos lineares e aromáticos, reforçando sua adequação para aplicações energéticas (Atabani *et al.,* 2019; Malagón-Romero *et al,* 2023; Almallahi *et al,* 2023).

Nessa perspetiva, o presente estudo buscou avaliar como diferentes fatores afetam a produção de bio-óleo por pirólise assistida por micro-ondas da borra de café. Foram analisadas variáveis como temperatura, tempo de residência no reator e de sua interação tempo x temperatura sobre o rendimento do bio-óleo na pirólise assistida por micro-ondas de borra de café *in natura*, empregando a metodologia de superfície de resposta via Planejamento Composto Central (PCC).

METODOLOGIA

Preparo e Condicionamento da Biomassa

A biomassa utilizada no estudo foi a borra de café residual proveniente de processos de infusão aquosa. A mesma foi submetida à secagem térmica em estufa de circulação forçada de ar, mantida à temperatura de 105 °C pelo período de 16 horas até a obtenção de massa constante (umidade residual inferior a 5% em base seca) (Cavallaro, 2025).

Em seguida, a biomassa foi peneirada para a padronização granulométrica da amostra, fixando-se a fração com diâmetro médio de partícula de 0,355 mm. A partir do material peneirado, separou-se a massa exata de 80 g destinada à realização da reação de pirólise. Devido à natureza altamente higroscópica da borra de café seca, a massa foi imediatamente armazenada no dessecador até atingir a temperatura ideal para o processo de pirólise a fim de evitar a reabsorção de umidade atmosférica.

Delineamento Experimental (PCC)

A otimização das condições operacionais de pirólise foi conduzida por meio de um Planejamento Composto Central (PCC) rotacional por meio do software Statistic, constituído por 4 pontos fatoriais , 4 pontos axiais posicionados nas distâncias -α e +α (níveis extremos), e 2 repetições no ponto central e graus de liberdade igual a 6 (Montgomery, 2012; Aboelela *et al*, 2023).

As variáveis independentes investigadas foram a temperatura de pirólise (T) e o tempo de residência (t). Os níveis fatoriais (-1, 0, +1) foram fixados em 400 °C, 500 °C e 600 °C para a temperatura, e 20 min, 30 min e 40 min para o tempo de residência. As condições axiais estenderam a faixa de estudo nas posições -α e +α a partir do ponto central, adotando-se α = 1,414 para garantir a rotatibilidade do planejamento (Montegomery, 2012). A codificação das variáveis no planejamento experimental é descrita pelas Equações (1) e (2).

$$x1 = \frac{(t - to)}{\Delta t} \quad (1)$$

$$x2 = \frac{T - To}{\Delta T} \quad (2)$$

Em que x_1 e x_2 representam os valores codificados de temperatura e tempo de residência; T_0 = 500 °C e t_0 = 30 min correspondem às condições do ponto central; ΔT = 100 °C e Δt = 10 min representam as variações entre os níveis fatoriais (Box, Hunter e Hunter, 2005).

Aparato Experimental de Pirólise Assistida por Micro-ondas (PAM)

Os ensaios termoquímicos foram executados na unidade experimental de pirólise assistida por micro-ondas "Argileu Mendes", instalada no Laboratório de Sistemas Particulados do Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQ/UFU) conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Unidade experimental de pirólise assistida por micro-ondas "Argileu Mendes".

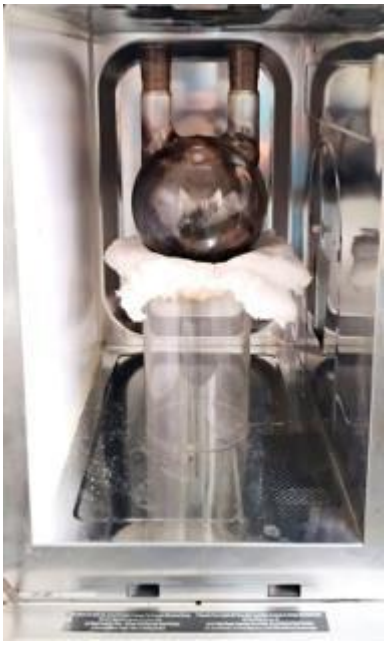


Fonte: Cavallaro (2025).

O sistema de aquecimento é composto por um forno de micro-ondas comercial adaptado (Modelo MCS10TSB, fabricante MENUMASTER), operando com potência máxima de entrada de 1.500 W (potência útil de saída de 1.000 W) e frequência de radiação de 2.450 MHz.

No centro da câmara do forno fica posicionado um reator de quartzo de leito fixo, com formato esférico e fundo chato, volume aproximado de 750 mL e dois gargalos equipados com juntas esmerilhadas 24/40. O quartzo (SiO_2) é empregado devido às suas propriedades térmicas e ópticas superiores: alta estabilidade térmica (suportando temperaturas superiores a 1.000 °C), resistência a tensões térmicas facilitada pelas paredes finas de aproximadamente 2 mm, inércia química que previne contaminações nos produtos gerados, e transparência óptica à radiação eletromagnética, o que permite a passagem direta das micro-ondas para o leito reacional como apresenta a Figura 2.

Figura 2 – Reator de quartzo posicionado no interior da câmara do forno de micro-ondas.



Fonte: Adaptado de Cavallaro (2025).

A atmosfera inerte é mantida por fluxo contínuo de gás nitrogênio (N_2) de alta pureza. O N_2 é injetado desde a etapa prévia de purga do reator para eliminação do O_2 residual e atua continuamente durante a reação como gás de arraste para a remoção célere dos vapores pirolíticos liberados. O uso de nitrogênio como gás inerte e de arraste e de um sistema de condensação visa reduzir o tempo de permanência dos vapores quentes fora do leito reacional, minimizando o craqueamento secundário e as perdas de bio-óleo. Esse cuidado é particularmente importante no PAM, porque pequenas variações de temperatura, potência e tempo podem deslocar o processo para maior formação de gases em detrimento da fração líquida (Foong *et al*, 2024; Osman *et al*, 2023).

Procedimento de condensação. A fração volátil arrastada do reator é direcionada a um conjunto de condensadores de vidro acoplados a um banho termostático mantido a -5 °C. O sistema é mantido sob sucção por uma bomba de vácuo acoplada na saída de gases, reduzindo o tempo de residência dos vapores nas tubulações e minimizando reações secundárias de decomposição térmica (*cracking*) (Domínguez *et al*., 2007).

Rendimento do Bio-óleo

A fração líquida de bio-óleo condensado é recolhida em frascos coletores e quantificada gravimetricamente. O rendimento é determinado em relação à carga inicial de 80 g de borra seca, segundo a Equação (3):

$$R_{\text{bio-óleo}}(\%) = \left(\frac{m_{\text{bio-óleo}}}{m_{\text{biomassa}}}\right) \times 100 \quad (3)$$

Em que $m_{\text{bio-óleo}}$ representa a massa recolhida de bio-óleo (g) e m_{biomassa} é a massa inicial de borra de café seca (80 g).

O rendimento do syngás foi obtido por fechamento do balanço de massa em relação aos 80 g de borra seca alimentada no reator e o biochar foi determinado pela Equação (4):

$$R_{\text{biochar}}(\%) = \frac{m_{\text{biochar}}}{m_{\text{biomassa}}} x\ 100 \quad (4)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Distribuição dos Produtos da Pirólise

Os rendimentos das três frações obtidas nos dez ensaios do planejamento experimental são apresentados na Tabela 1. A fração gasosa foi determinada por diferença, a partir do fechamento do balanço de massa (bio-óleo + biochar + syngás = 100%) em relação aos 80 g de borra seca alimentados ao reator.

Tabela 1 – Matriz do PCC e rendimentos das frações obtidas na pirólise assistida por micro-ondas da borra de café.

Ensaio	T (°C)	t (min)	Bio-óleo (%)	Biochar (%)	Gás (%)
1	400	40	29,67	31,06	39,27
2	600	20	27,45	26,23	46,33
3	400	20	28,15	30,53	41,33
4	600	40	32,98	24,90	42,11
5	500	15,9	28,64	28,53	42,77
6	500	44,14	33,58	25,25	40,75
7	358,6	30	28,55	30,76	40,65
8	641,4	30	27,66	24,89	47,46
9	500	30	30,25	27,01	42,74
10	500	30	30,46	26,99	42,55

Fonte: os autores (2026).

O rendimento de bio-óleo variou de 27,45% a 33,58% (m/m, em base de borra seca), enquanto o biochar respondeu por 24,89% a 31,06% e a fração gasosa por 39,27% a 47,46%. Os dois ensaios replicados no ponto central (500 °C; 30 min) resultaram em 30,25% e 30,46%, uma diferença de apenas 0,21 ponto percentual

no rendimento do bio-óleo, o que indica boa repetibilidade do procedimento experimental e sustenta a estimativa do erro puro empregada na análise estatística. Ressalva-se que a fração gasosa, por ser obtida por diferença, incorpora eventuais perdas de vapores não condensados, de modo que sua interpretação quantitativa deve ser feita com cautela.

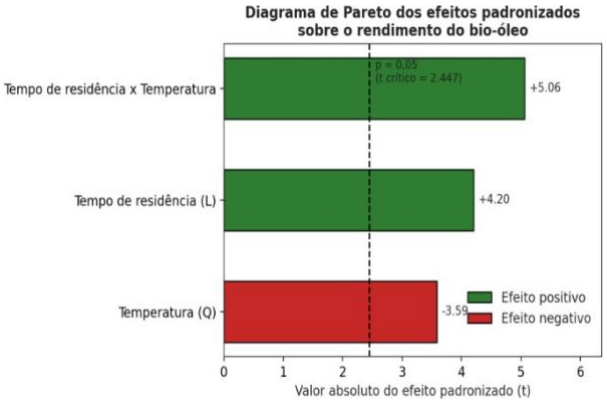
Os valores obtidos são compatíveis com a faixa relatada para esse resíduo sem uso de catalisadores. Malagón-Romero *et al.* (2023) obtiveram 22,5% de bio-óleo na pirólise convencional da borra de café em leito fixo a 400 °C por 15 min, ao passo que Othman *et al.* (2025), também em leito fixo e empregando planejamento composto central, identificaram condição ótima em 545 °C e 52,9 min, com rendimento de 44,7%. Giorcelli *et al.* (2021) em revisão sobre pirólise assistida por micro-ondas, reportam rendimentos de bio-óleo em diferentes biomassas entre 30% e 62% conforme a biomassa e as condições operacionais. Cabe ainda observar que a condição ótima relatada por Othman *et al.* (2025) exige tempo de residência aproximadamente duas vezes superior ao do melhor ensaio aqui obtido, o que ilustra a vantagem cinética do aquecimento por micro-ondas.

A literatura sobre pirólise assistida por micro-ondas aplicada especificamente à borra de café ainda é escassa. Islam *et al.* (2025), um dos poucos trabalhos disponíveis sobre o tema, destacam justamente essa lacuna e recorreram ao emprego de catalisadores (ZSM-5, ZSM-5 impregnada com gálio, hidróxido de potássio e dióxido de titânio) para elevar o rendimento e a qualidade do bio-óleo, tendo identificado por CG-EM predominância de compostos fenólicos, alcanos, cetonas e compostos nitrogenados. Na presente investigação não foram utilizados catalisadores, absorvedores de micro-ondas ou etapa prévia de desengorduramento da borra. O presente estudo obteve como melhor resultado 33,58% de bio-óleo, estabelecendo um ponto de partida para intensificação do processo.

Análise Estatística do Planejamento

O modelo quadrático completo explicou 90,34% da variabilidade dos dados ($R^2 = 0,9034$), com quadrado médio residual de 0,682 . A significância dos termos é apresentada no diagrama de Pareto da Figura 3 e detalhada na Tabela 2.

Figura 3 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados sobre o rendimento de bio-óleo (L: termo linear; Q: termo quadrático).



Fonte: os autores (2026).

Observa-se que os três efeitos avaliados — Tempo de residência (efeito linear), Temperatura (efeito quadrático) e a interação Tempo de residência x Temperatura — ultrapassam o valor crítico de t, sendo, portanto, estatisticamente significativos a 5% de significância. A interação entre os dois fatores é o efeito de maior magnitude do modelo, seguido pelo efeito linear do tempo de residência e pelo efeito quadrático da temperatura.

Tabela 2 – Estimativa dos efeitos sobre o rendimento de bio-óleo.

Fator	Efeito	t(6)	p	Coef.
Média/Intercepto	**30,86**	**80,70**	**< 1x 10^{-6}**	**30,86**
Tempo, (x_1) (L)	2,45	4,20	0,0057	1,227
Temperatura, (x_2) (Q)	-2,50	-3,588	0,0116	-1,252
Temperatura x Tempo de residência (x_1x_2)	4,18	5,06	0,0023	2,089

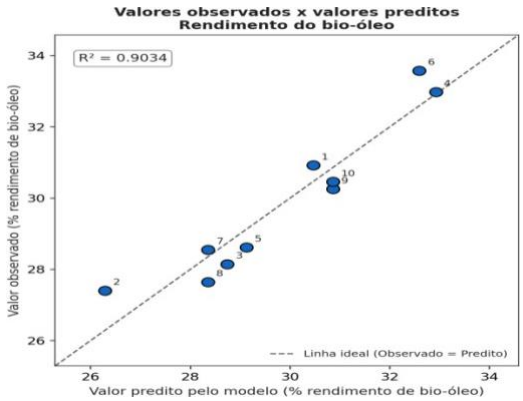
Fonte: os autores (2026).

A 95% de confiança, mostraram-se significativos os efeitos linear da temperatura, o efeito quadrático do tempo e, a interação entre temperatura e tempo de residência (p = 0,0023). O modelo codificado resultante é representado na Equação (5).

$$Y\ (\%) = 30,86 + 1,227x_1 - 1,252x_2^2 + 2,089x_1x_2 \quad (5)$$

Em que Y é o rendimento de bio-óleo, x_1 o tempo de residência codificado e x_2 a temperatura codificada e x_1x_2 é a interação entre tempo e temperatura. A concordância entre os valores preditos e os observados é apresentada na Figura 4.

Figura 4 – Valores preditos pelo modelo em função dos valores observados de rendimento de bio-óleo



Fonte: os autores (2026).

Os pontos apresentam boa aderência à linha de 45º, com dispersão relativamente pequena e sem tendências sistemáticas (como curvatura ou heterocedasticidade aparente), o que é consistente com o coeficiente de determinação de $R^2 = 0{,}9034$ obtido para a equação ajustada. Os ensaios 9 e 10, réplicas do ponto central, aparecem próximos entre si e próximos à média geral, como esperado.

Efeito da Temperatura e do Tempo de Residência

O tempo de residência apresentou efeito linear positivo e estatisticamente significativo sobre o rendimento do bio-óleo . Isso indica que, dentro da faixa experimental estudada, o aumento do tempo de residência favorece a formação de bio-óleo, comportamento coerente com a necessidade de tempo suficiente para que ocorra a devolatilização e a conversão completa da biomassa em vapores orgânicos condensáveis. É importante destacar que o termo quadrático do tempo de residência não permaneceu no modelo reduzido, ou seja, não foi identificada curvatura estatisticamente significativa relacionada isoladamente a esse fator na faixa estudada . Isso sugere que, dentro dos limites investigados, o processo ainda não atingiu um regime dominado por reações secundárias de craqueamento dos vapores condensáveis (que tenderiam a reduzir o rendimento em tempos muito longos), e que o tempo ótimo, se existir, pode estar localizado além da faixa estudada, ou seu efeito sobre o rendimento máximo pode depender fortemente da temperatura, conforme discutido no efeito de interação.

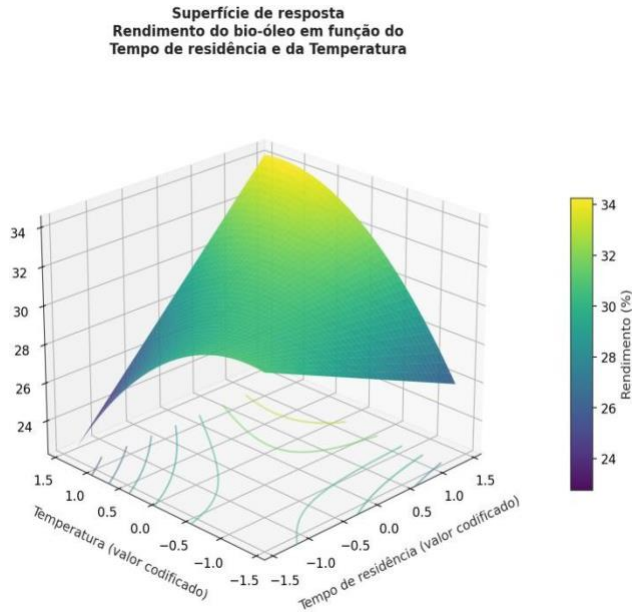
A temperatura apresentou efeito quadrático negativo e significativo . A presença de um termo quadrático significativo e de sinal negativo é uma evidência estatística de curvatura côncava da resposta em relação a esse fator, isto é, existe um valor de temperatura dentro da região experimental que maximiza o rendimento de bio-óleo, enquanto temperaturas muito baixas tendem a reduzi-lo. Esse comportamento é o clássico padrão observado em processos de pirólise: temperaturas baixas são insuficientes para promover a decomposição térmica completa da biomassa, resultando em menor conversão e maior fração sólida residual (biochar), ao passo que temperaturas excessivamente altas favorecem reações secundárias de craqueamento térmico e a formação de gases não condensáveis a partir dos vapores orgânicos já formados, reduzindo o rendimento líquido de bio-óleo em favor da fração gasosa. A existência dessa curvatura estatisticamente significativa reforça a importância de se trabalhar em uma faixa intermediária a elevada de temperatura para aumentar o rendimento.

A interação entre tempo de residência e temperatura foi o efeito de maior magnitude e maior significância estatística da equação de predição do rendimento do bio-óleo . Um efeito de interação positivo e expressivo indica que os dois fatores não podem ser interpretados isoladamente: a influência do tempo de residência sobre o rendimento do bio-óleo depende do nível de temperatura, e vice-versa. Na prática, isso significa que o aumento do tempo de residência tende a intensificar ainda mais o efeito da temperatura (e vice-versa) quando ambos os fatores se movem no mesmo sentido dentro da faixa estudada, enquanto combinações em sentidos opostos (tempo de residência alto com temperatura baixa, ou o inverso) tendem a produzir rendimentos inferiores. Essa forte sinergia é a razão estatística pela qual se exige uma análise conjunta destas variáveis via superfície de resposta para encontrar as melhores condições para o processo.

Superfície de Resposta e Rendimento

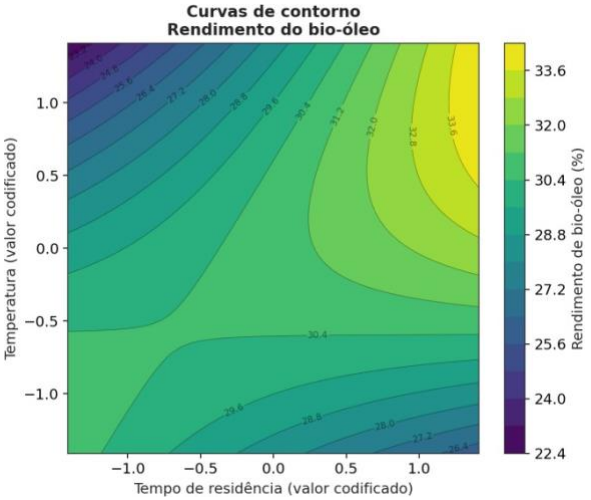
A superfície de resposta foi construída a partir do modelo ajustado (Equação 4), em variáveis codificadas, considerando os termos estatisticamente significativos identificados na análise de efeitos. A superfície de resposta é apresentada na Figura 5 e a respectiva curvas de contorno é apresentada na Figura 6.

Figura 5 — Superfície de resposta para o rendimento do bio-óleo em função da temperatura e do tempo de residência (variáveis codificadas).



Fonte: os autores (2026).

Figura 6 — Curvas de contorno do rendimento do bio-óleo em função da temperatura e do tempo de residência (variáveis codificadas).



Fonte: os autores (2026).

A análise do ponto estacionário do modelo (obtido igualando a zero as derivadas parciais em relação a cada fator) indica que esse ponto está localizado nas proximidades de Tempo de residência ≈ -0,70 e Temperatura ≈ -0,59 (valores codificados), com rendimento predito de aproximadamente 30,4%. O determinante da matriz Hessiana nesse ponto é negativo, o que classifica esse ponto estacionário como um ponto de sela (saddle point), e não como um máximo. Esse resultado é coerente com a ausência de curvatura significativa em relação ao tempo de residência: como o modelo não apresenta termo quadrático significativo para esse fator, a superfície não se fecha em um único ponto, mas sim em uma configuração de sela, na qual o rendimento máximo dentro da região experimental tende a se deslocar para as bordas (pontos extremos) do domínio estudado, especificamente na direção de tempo de residência elevado associado a temperatura intermediária à elevada, região em que o efeito positivo da interação reforça tanto o efeito do tempo de residência quanto o da temperatura simultaneamente.

Do ponto de vista prático, essa conclusão sugere que a condição operacional mais promissora para o rendimento de bio-óleo, dentro da faixa estudada, está associada à combinação de tempo de residência mais longo com temperaturas intemediárias, condição compatível com o maior valor de rendimento observado experimentalmente (ensaio 6, 500°C, 44,14 min e com 33,58% de rendimento).

Silva *et al*. (2023) e Zhang *et al.* (2024), afirmam que a faixa de 480-520°C seria o ponto ideal para a pirólise por micro-ondas de resíduos agrícolas. Validam exatamente o efeito quadrático negativo encontrado no modelo, mostrando que acima de 550-600°C o bio-óleo se tranforma em biogás.

Chen Wang (2024) e Santos *et al.* (2025), afirmam que a interação tempo x temperatura é forte no processo devido as propriedades dielétricas da biomassa mudarem durante a reação (à medida que o biochar se forma), fazendo com que o tempo e a temperatura atuem em conjunto (sinergia cinética). Já Kumar *et al.* (2025), em uma revisão recente cobrindo dados de pirólise por micro-ondas sem catalisador, demonstra-se que rendimentos na casa de 30-40% são de alta eficiência para reatores de bancada.

CONCLUSÃO

A pirólise assistida por micro-ondas mostrou-se rota viável para a valorização energética da borra de café, com rendimentos de bio-óleo entre 27,45% e 33,58% (m/m) na faixa investigada. Em conjunto, os resultados indicam que o rendimento do bio-óleo é influenciado significativamente pelo tempo de residência (efeito linear positivo), pela temperatura (efeito quadrático, indicando um comportamento de otimização isolada desse fator) e,

principalmente, pela interação entre ambos, que é o efeito dominante do processo. O modelo ajustado apresenta bom poder explicativo (R^2 = 90,34%) e boa aderência entre valores observados e preditos, sustentando seu uso para fins de interpretação qualitativa do processo e para orientar a busca pela condição operacional de maior rendimento, com destaque para a região de temperatura intemediária e tempo de residência elevado como a mais promissora dentro do espaço experimental avaliado.

Como trabalhos futuros, recomenda-se a ampliação da faixa investigada para verificar se o rendimento continua a crescer em algum ponto além da região estudada. Além de caracterizar o bio-óleo quanto ao poder calorífico, teor de água, índice de acidez e composição por CG-EM. Recomenda-se ainda avaliar o efeito do pré-tratamento da borra e o emprego de absorvedores de micro-ondas e catalisadores, estratégias já apontadas por Islam *et al.* (2025) como via de intensificação dessa rota, de modo a completar a comparação da PAM com a pirólise convencional.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQ/UFU) e ao Laboratório de Sistemas Particulados pela infraestrutura disponibilizada, ao MCTI bem como às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio concedido à pesquisa.

NOMENCLATURA

$m_{bio\text{-}óleo}$:	massa de bio-óleo recolhida	[g]
$m_{biomassa}$:	massa inicial de borra de café seca	[g]
R^2:	coeficiente de determinação	[-]
R^2_{aj}:	coeficiente de determinação ajustado	[-]
T:	temperatura de pirólise	[°C]
T_0:	temperatura no ponto central	[°C]
t:	tempo de residência	[min]
t_0:	tempo de residência no ponto central	[min]
x_1:	valor codificado de tempo de residência	[-]
x_2:	valor codificado da temperatura	[-]
Y:	rendimento de bio-óleo	[%]
α:	distância axial do planejamento	[-]
ΔT:	variação entre níveis fatoriais de temperatura (100°C)	[°C]
Δt:	variação entre níveis fatoriais de tempo (10 min)	[min]

REFERÊNCIAS

ABOELELA, D.; SALEH, H.; ATTIA, A. M.; ELHENAWY, Y.; MAJOZI, T.; BASSYOUNI, M. Recent advances in biomass pyrolysis processes for bioenergy production: optimization of operating conditions. **Sustainability**, v. 15, n. 14, p. 11238, 2023.

ALMALLAHI, M. N.; ASAAD, S. M.; ROCHA-MENESES, L.; INAYAT, A.; SAID, Z.; EL HAJ ASSAD, M.; ELGENDI, M. **"A case study on bio-oil extraction from spent coffee grounds using fast pyrolysis in a fluidized bed reactor"**. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 8, p. 100529, 2023.

AMRULLAH, A.; FAROBIE, O.; IRAWANSYAH, H.; LUTFI, M.; NOVIANI HATY, L. Synergistic enhancement of bio-oil production via co-pyrolysis using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 186, p. 500-512, 2024.

ATABANI, A. E.; AL-MUHTASEB, A. H.; KUMAR, G.; SARATALE, G. D.; ASLAM, M.; KHAN, H. A.; SAID, Z.; MAHMOUD, E. Valorization of spent coffee grounds into biofuels and value-added products: Pathway towards integrated bio-refinery. **Fuel**, v. 254, p. 115640, 2019.

AWAD, M.; MAKKAWI, Y.; HASSAN, N. M. Yield and energy modeling for biochar and bio-oil using pyrolysis temperature. **ACS Omega**, v. 9, p. 18654-18667, 2024.

BILGILI, F., RAHUT, D., & AWAN, A. Intensidade energética, energia renovável e qualidade do ar: novas evidências dos países da BIMSTEC por meio do modelo quantílico do método dos momentos. **Environment, Development and Sustainability**, 26 , 31447-31463, 2024.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery**. 2. ed. Hoboken: John Wiley e Sons, 2005.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012.

CARRILLO-RODRÍGUEZ, LA, ROMERO, MC, & LARRAHONDO, JAG. A utilização de resíduos agroindustriais para uma economia circular sustentável: uma revisão sistemática. Detritos, 2025.

CAVALLARO, R. J. **Estudo da pirólise assistida por micro-ondas de resíduos de biomassa**. 2025. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2025.

CHE, Y., YAN, B., LI, J., ZHAO, Z., GAO, X., CHEN, G., CRAVOTTO, G., SUN, Y., & ZHAO, J. Aplicação de micro-ondas à conversão termoquímica de biomassa: uma revisão. **Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2025.**

CHEN, L.; WANG, X. Dynamic dielectric behavior and synergistic interaction mechanisms in microwave-assisted pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 300, p. 117910, 2024.

DOMÍNGUEZ, A.; MENÉNDEZ, J. A.; FERNÁNDEZ, Y.; PIS, J. J.; NABAIS, J. M. VALENTE; CARROTT, P. J. M.; CARROTT, M. M. L. RIBEIRO. Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1–2, p. 128–135, 2007.

FOONG, SY, LIEW, RK, YANG, Y., CHENG, YW, YEK, P., MAHARI, W., LEE, XY, HAN, C., VO, D., LE, Q., AGHBASHLO, M., TABATABAEI, M., SONNE, C., PENG, W., & LAM, S. Valorização de resíduos de biomassa em biochar ativado por pirólise por micro-ondas: Progresso, desafios e direções futuras. **Chemical Engineering Journal**, 389, 124401., 2024.

GIORCELLI, M., DAS, O., SAS, G., FÖRSTH, M., & BARTOLI, M. A review of bio-oil production through microwave-assisted pyrolysis. **Processes**, v. 9, n. 3, p. 561, 2021.

ISLAM, K. M. O.; AHMAD, N.; ALBOQAMI, F.; AHMED, U.; SIDDIQUI, M. N.; UMMER, A. C.; ABDUL JAMEEL, A. G. Utilization of coffee waste for biofuel production through catalytic microwave-assisted pyrolysis approach. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 15, n. 7, p. 10585–10601, 2025.

KUMAR, A.; SHARMA, P.; SINGH, R. Recent advances and yield benchmarks in non-catalytic microwave-assisted pyrolysis of agro-industrial byproducts: A comprehensive review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 177, p. 106310, 2025.

MALAGÓN-ROMERO, D.; TORRES-VELASQUEZ, A. C.; TINOCO-NAVARRO, L. K.; ARRUBLA-VÉLEZ, J. P. Pyrolysis of Colombian spent coffee grounds (SCGs), characterization of bio-oil, and study of its antioxidant properties. **International Journal of Sustainable Energy**, v. 42, n. 1, p. 811–829, 2023.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8. ed. Hoboken: John Wiley e Sons, 2012.

OSMAN, A., FARGHALI, M., IHARA, I., ELGARAHY, A., AYYAD, A., MEHTA, N., NG, KH, EL-MONAEM, EAM, ELTAWEIL, AS, HOSNY, M., HAMED, S., FAWZY, S., YAP, P., & ROONEY, DW. Materials, fuels, upgrading, economy, and life cycle assessment of biomass pyrolysis: A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 21, p. 1573–1601, 2023.

OTHMAN, N. A. N. N.; AHMAD, R.; ANI, A. Y. Pyrolysis of spent coffee ground: optimization of operating parameters on product yield. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 1495, p. 012007, 2025.

PÉREZ-MERCHÁN, A., MORENO-TOST, R., MALPARTIDA-GARCÍA, I., GARCÍA-SANCHO, C., MÉRIDA-ROBLES, J., & MAIRELES-TORRES, P. An integrated biorefinery approach based on spent coffee grounds valorization. **Journal of Cleaner Production**, v. 528, p. 146716, 2025.

SANTOS, M. F.; OLIVEIRA, T. R.; SILVA, J. P. Reaction kinetics and response surface methodology of agro-industrial waste valorization via microwave-assisted thermal conversion. **Renewable Energy**, v. 220, p. 119800, 2025.

SILVA, R. A.; FERREIRA, G. M.; ALMEIDA, L. C. Microwave-assisted pyrolysis of spent coffee grounds: Optimization of bio-oil yield and organic phase characterization. **Fuel**, v. 334, p. 126620, 2023.

YIN, C. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. **Bioresource Technology**, v. 120, p. 273–284, 2012.

ZHANG, Y.; LI, X.; ZHOU, M. Production of high-quality bio-oil via microwave-assisted pyrolysis of agricultural residues: Process optimization and kinetics. **Bioresource Technology**, v. 391, p. 129950, 2024.

AVALIAÇÃO DA CASCA DE JATOBÁ PARA FORMAÇÃO HIDROCARBONETOS NA MICROPIRÓLISE ANALÍTICA

[1]João V. D. Silva, [1]Grazielle E. S. Santos, [1]Victor M. Herrera e [2]Marcos A. S. Barrozo

[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: joaovictornp10@hotmail.com

RESUMO. O presente trabalho avaliou o potencial da casca de jatobá (*Hymenaea courbaril*) para a formação de hidrocarbonetos por micropirólise analítica, considerando o efeito da temperatura e de catalisadores. Os ensaios foram realizados por Py-GC/MS à 450, 550 e 650 °C, nas condições não catalítica e catalítica, utilizando CaO, KOH, P_5NiO, PO, zeólita 3A e zeólita HZSM-5. Os compostos voláteis foram classificados em grupos funcionais e classes de hidrocarbonetos. Na ausência de catalisador, predominaram compostos oxigenados, e a formação de hidrocarbonetos foi inferior a 4%. A HZSM-5 à 650 °C apresentou o melhor desempenho, com 52,57% de hidrocarbonetos e 33,69% de compostos oxigenados, destacando-se a formação de aromáticos. O CaO reduziu mais intensamente os ácidos, enquanto o KOH favoreceu a formação de hidrocarbonetos à 450 °C. Os resultados indicam o potencial da casca de jatobá como matéria-prima para valorização termoquímica, com destaque para a HZSM-5.

Palavras-Chave: vapores pirolíticos, desoxigenação, aromatização, análise cromatográfica.

INTRODUÇÃO

A busca por rotas renováveis para a produção de energia e produtos químicos tem ampliado o interesse pelo aproveitamento termoquímico de resíduos lignocelulósicos. Nesse contexto, o jatobá (*Hymenaea courbaril*) apresenta relevância por ocorrer em diferentes biomas brasileiros, incluindo o Cerrado, e por gerar resíduos de processamento cuja valorização ainda é pouco explorada. A casca da vagem, normalmente descartada após a retirada da polpa, contém compostos de interesse e representa uma matéria-prima potencial para processos de conversão e aproveitamento sustentável (Angelo *et al*., 2024).

A pirólise é uma rota termoquímica capaz de converter biomassa em produtos sólidos, líquidos e gasosos. Entretanto, a decomposição da celulose, da hemicelulose e da lignina produz uma mistura complexa, geralmente rica em compostos oxigenados, como ácidos, aldeídos, cetonas, fenóis e furanos, que podem prejudicar a estabilidade, a acidez e a qualidade energética do bio-óleo. A utilização de catalisadores, como óxidos básicos e zeólitas, pode favorecer reações de craqueamento, desoxigenação e aromatização, aumentando a formação de hidrocarbonetos e melhorando as características dos produtos obtidos (Iliopoulou, Triantafyllidis & Lappas, 2019; Wang & Shen, 2022).

A pirólise analítica acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Py-GC/MS) constitui uma ferramenta adequada para investigar, com pequenas quantidades de amostra, os compostos voláteis formados durante a decomposição térmica da biomassa. A técnica permite comparar o efeito da temperatura e dos catalisadores sobre a distribuição de grupos funcionais e classes de hidrocarbonetos, contribuindo para a compreensão das rotas de formação dos produtos e para a seleção de condições experimentais mais promissoras (Akalin & Karagöz, 2014; Mariyam *et al.*, 2023). Apesar do crescente interesse pelo aproveitamento do resíduo de jatobá, ainda são necessários estudos que avaliem sistematicamente o comportamento de sua casca na micropirólise analítica, especialmente na presença de diferentes catalisadores.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento da casca de jatobá na micropirólise analítica, nas temperaturas de 450 °C, 550 °C e 650 °C, sob condições não catalítica e catalítica. Especificamente, buscou-se identificar e comparar os compostos voláteis formados, analisar conjuntamente a distribuição dos grupos funcionais e das classes de hidrocarbonetos, avaliar a influência dos catalisadores CaO, KOH, P_5NiO, PO, zeólita 3A e zeólita HZSM-5 e selecionar os materiais com melhor desempenho na redução de compostos oxigenados e na formação de hidrocarbonetos, fornecendo subsídios para etapas posteriores de valorização termoquímica dessa biomassa.

METODOLOGIA

Materiais

O jatobá utilizado no estudo foi coletado no "Bosque do Jatobá", localizado no município de Uberlândia - MG. Para o desenvolvimento deste trabalho, definiu-se como "casca de jatobá" toda a parte lignocelulósica externa da fruta, composta pelo endocarpo, epicarpo e mesocarpo. Os frutos foram coletados tanto aqueles nas arvores quanto os já em solo, selecionando apenas frutos maduros e levando em consideração o gral de degração das cascas, de forma que foram escolhidos apenas aqueles que não aparentavam defeitos na casca e o aspecto brilhoso caracteristico do fruto. Os materiais empregados como catalisadores, cujas propriedades físico-químicas distintas os tornam adequados para aplicações específicas na pirólise, foram: óxido de cálcio (CaO) e hidróxido de potássio (KOH) com pureza ≥ 99%; pentóxido de nióbio (Nb_2O_5); resíduo de mineração de fosfato (apatita); zeólita 3A e zeólita HZSM-5.

Preparo e Caracterização da Biomassa

As cascas de jatobá, após a remoção do arilo, foram submetidas a um processo de limpeza com escovação em água corrente para eliminação de resíduos e eventuais contaminantes. Em seguida, o material foi seco em estufa a 80 °C por 48 h. Após o resfriamento em ambiente aberto até atingirem a temperatura ambiente, o material seco foi processado em um moinho de facas. Esse procedimento visou à redução do tamanho das partículas e à padronização da granulometria, que foi selecionada por meio de peneiras na granulometria entre 0,18 e 0,16 mm.

Preparo dos Catalisadores

O preparo dos catalizadores envolveu etapas padronizadas de secagem (em estufa com circulação forçada de ar a 105 °C por 24 h) e calcinação (em forno mufla com taxa de aquecimento de 10 °C/min), variando as temperaturas e tempos conforme a natureza de cada material.

Para a obtenção do CaO, utilizou-se carbonato de cálcio ($CaCO_3$) como precursor, o qual foi calcinado a 900 °C por 1 h. O resíduo de mineração de fosfato também foi calcinado a 900 °C por 1 h para promover a formação de óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO). O Nb_2O_5 e a zeólita 3A foram tratados termicamente a 350 °C por 2 h, enquanto a zeólita HZSM-5 foi calcinada à 550 °C por 6 h. O KOH passou apenas pelo processo de secagem. Após os tratamentos, todos os materiais foram resfriados lentamente, transferidos para dessecadores contendo sílica gel e armazenados em frascos hermeticamente fechados para evitar hidratação ou carbonatação.

Pirólise Analítica

A pirólise analítica, também denominada micropirólise, foi realizada com o objetivo de avaliar o potencial da biomassa da casca de jatobá como matéria-prima para a produção de bio-óleo, por meio da análise dos produtos gerados durante o processo de pirólise. Os testes analíticos foram conduzidos em equipamento de micropirólise acoplado a cromatógrafo gasoso com detector de espectrometria de massas (Py-GC/MS), permitindo a separação e identificação dos compostos voláteis gerados. Os vapores foram separados utilizando-se uma coluna capilar RTX 1701 GC 195, com comprimento de 60 m, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25 µm, sendo os compostos introduzidos ao sistema Py-GC/MS por meio de um tubo aquecido mantido a 280 °C.

Assim, as temperaturas de operação foram estabelecidas em 450 °C, 550 °C e 650 °C, sendo os testes repetidos até que se identificasse o padrão de replicabilidade dos resultados em cada condição. Um resultado era classificado como replicável quando o comportamento da proporção dos percentuais de hidrocarbonetos, nitrogenados e oxigenados apresentava variação com tolerância de ±10% entre as replicatas.

Pirólise Analítica Catalítica

Para a pirólise analítica catalítica foram utilizados os catalisadores óxido de cálcio (CaO), hidróxido de potássio (KOH), pentóxido de nióbio (P_5NiO), resíduo de mineração de fosfato (PO), zeólita 3A e zeólita HZSM-5. O método empregado foi do tipo *ex situ* em proporção mássica de 1:1 (biomassa:catalisador). A biomassa foi pesada em balança analítica, obtendo-se massa de 1,00 ± 0,10 mg, que foi então colocada em cadinho metálico com diâmetro de 4 mm e altura de 8 mm, sendo recoberta com lã de quartzo. Em seguida, o catalisador foi pesado obtendo-se massa de 1,00 ± 0,10 mg e também recoberto com lã de quartzo, a fim de evitar contaminação ou perda de material durante a manipulação. O cadinho contendo a amostra foi posicionado individualmente no equipamento de pirólise com o auxílio de uma haste e liberado no forno somente quando este atingiu a temperatura de reação e as condições de análise pelo GC/MS foram estabelecidas.

Caracterização do vapores pirolítico

Os compostos voláteis identificados foram

classificados em diferentes grupos funcionais, tais como ácidos, ésteres/éteres, fenóis, hidrocarbonetos, cetonas, álcoois, aminas/amidas, furanos e aldeídos. Para a identificação dos compostos, foram selecionados os 60 compostos mais abundantes, com índice de similaridade superior a 80%, utilizando-se o banco de dados da biblioteca do National Institute of Standards and Technology (NIST). A distribuição relativa dos compostos foi determinada com base na área dos picos cromatográficos, fornecendo estimativas da abundância relativa das substâncias medidas. Essa classificação possibilitou uma análise mais detalhada da influência da temperatura e dos catalisadores na formação dos voláteis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pirólise Analítica

A micropirólise da casca de jatobá foi avaliada nas temperaturas de 450 °C, 550 °C e 650 °C, tanto na ausência quanto na presença dos catalisadores CaO, P_5NiO, PO, KOH, zeólita 3A e zeólita HZSM-5. Os compostos identificados foram organizados em grupos funcionais e classes de hidrocarbonetos. Essa classificação é adequada para avaliar simultaneamente a desoxigenação dos vapores e a formação de produtos de maior interesse energético e químico (Rangel *et al.*, 2023).

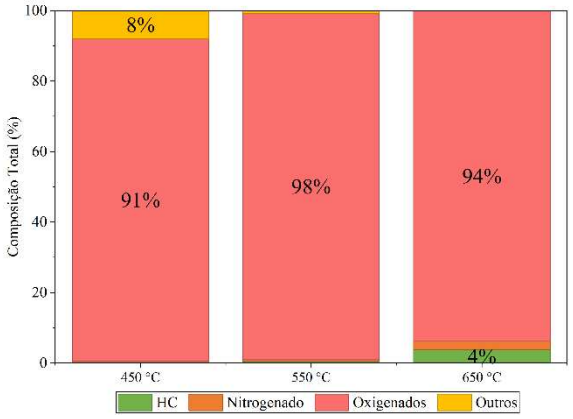
Para a interpretação dos resultados, foram considerados como compostos oxigenados os ácidos, álcoois, aldeídos, éteres, ésteres, cetonas, fenóis e furanos. Os hidrocarbonetos (HC) foram agrupados em alcadienos, alcanos, alcenos, alcinos, aromáticos, ciclanos, ciclenos, ciclinos e eninos.

Efeito da temperatura na micropirólise não catalítica da casca de jatobá

O Gráfico 1 apresenta os valores referêntes a composição geral do resultado da pirólise analítica, ao passo que o Gráfico 2 apresenta de forma mais detalhada os grupos funcionáis e os tipos de HC identificados. Na condição não catalítica, a composição dos vapores foi predominantemente constituída por compostos oxigenados. A fração oxigenada correspondeu a 90,32% à 450 °C, aumentou para 98,56% à 550 °C e reduziu para 95,01% à 650 °C. Esse comportamento mostra que a elevação da temperatura, isoladamente, não foi suficiente para promover uma conversão expressiva dos compostos oxigenados em hidrocarbonetos, o que é compatível com a complexidade da rede reacional da pirólise de biomassa lignocelulósica (Rangel *et al.*, 2023).

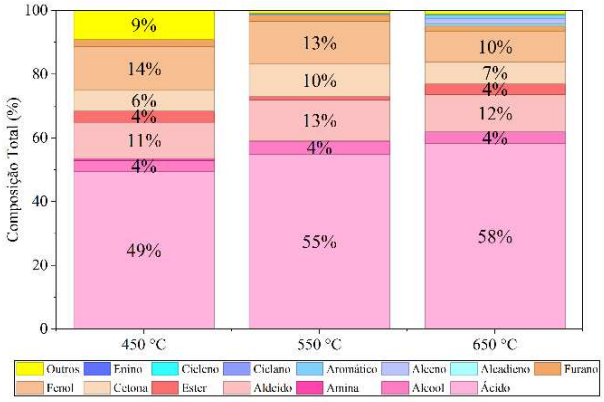
À 450 °C, não foram identificados hidrocarbonetos, enquanto à 550 °C essa fração foi de apenas 0,54%. À 650 °C, observou-se aumento para 3,83%, constituído principalmente por aromáticos, com 1,25%, alcenos, com 1,65%, alcadienos, com 0,57%, e ciclanos, com aproximadamente 0,04%. O aumento observado na maior temperatura indica que a maior severidade térmica favoreceu a ruptura de ligações C–O e a formação de estruturas mais ricas em carbono; contudo, a baixa fração global de hidrocarbonetos evidencia a limitada capacidade de desoxigenação da rota não catalítica (Sun, Tan & Zhang, 2023; Zheng *et al.*, 2020).

Gráfico 1 – Efeito da temperatura na formação de HC, nitrogenados, oxigenados e outros compostos na micropirólise não catalítica da CJ.



Fonte: Dados do Autor.

Gráfico 2 – Efeito da temperatura na formação dos tipos de HC e grupos funcionáis na micropirólise não catalítica da CJ.



Fonte: Dados do Autor.

A classe dos ácidos foi predominante nas três temperaturas, aumentando de 49,39% à 450 °C para 54,92% à 550 °C e 58,19% à 650 °C. Esse aumento indica que a decomposição da biomassa favoreceu a formação ou a liberação de compostos ácidos, especialmente

durante a degradação das frações de hemicelulose e celulose. A elevada presença de ácidos é relevante porque está associada à acidez, à corrosividade e à menor estabilidade do bio-óleo (Kiruthika *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2017).

Os aldeídos apresentaram valores de 11,39% à 450 °C, 12,86% à 550 °C e 11,56% à 650 °C. Os fenóis diminuíram de 13,62% para 13,41% e 9,52%, respectivamente, sugerindo que parte dos compostos fenólicos formados em temperaturas menores sofreu transformação secundária na condição mais severa. As cetonas atingiram 10,12% à 550 °C, enquanto os furanos diminuíram de 2,39% à 450 °C para 2,10% à 550 °C e 1,74% à 650 °C. A formação desses grupos está relacionada à decomposição dos carboidratos e da lignina, enquanto sua redução em temperaturas mais elevadas pode indicar craqueamento e conversão secundária dos vapores (Alvarez *et al.*, 2015; Silva, 2020; Zhao *et al.*, 2024).

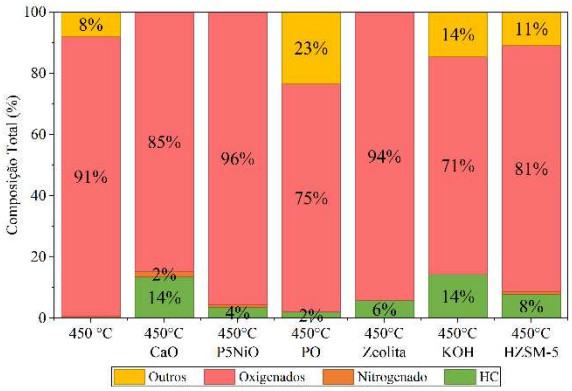
Efeito dos catalisadores à 450 °C

O Gráfico 3 apresenta os valores referêntes a composição geral do resultado da pirólise análitica com catalizadores à 450 °C, ao passo que o Gráfico 4 apresenta de forma mais detalhada os grupos funcionáis e os tipos de HC identificados. A presença dos catalisadores modificou significativamente o comportamento observado na condição não catalítica. À 450 °C, o CaO apresentou a menor fração de compostos oxigenados, com 57,62%, acompanhado pela maior redução da classe dos ácidos, que caiu para 7,07%. Simultaneamente, foram identificados 10,05% de hidrocarbonetos, dos quais se destacaram os aromáticos, com 5,06%, e os alcanos, com 4,77%.

Esse comportamento é compatível com a ação básica do CaO sobre compostos ácidos e com sua capacidade de favorecer reações de descarboxilação e craqueamento (Hu *et al.*, 2022; Sun *et al.*, 2025). O KOH apresentou o maior teor de hidrocarbonetos entre os catalisadores avaliados à 450 °C, com 13,99%, sendo 12,39% de aromáticos, 0,60% de alcenos e 0,56% de alcanos. A fração de compostos oxigenados foi de 67,62%, inferior à condição não catalítica. Esse resultado indica que o KOH alterou as rotas de decomposição e favoreceu a conversão parcial dos produtos oxigenados em hidrocarbonetos, comportamento observado em estudos sobre a atuação de compostos de potássio na pirólise de biomassas (Blasi, Galgano & Branca, 2009; Wang *et al.*, 2020).

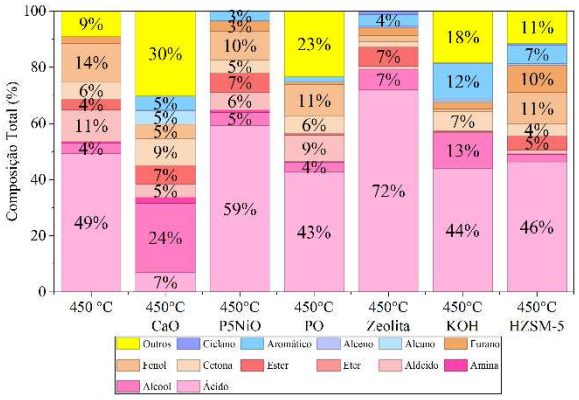
A zeólita HZSM-5 produziu 7,86% de hidrocarbonetos, com predominância de aromáticos, que representaram 6,65%. A fração de compostos oxigenados foi de 80,49%, enquanto os furanos apresentaram 9,73%. Esse resultado indica que, à 450 °C, a zeólita já promoveu craqueamento e transformação parcial dos vapores, mas a temperatura ainda não foi suficiente para converter intensamente toda a fração oxigenada em hidrocarbonetos (Rangel *et al.*, 2023).

Gráfico 3 – Efeito da temperatura na formação de HC, nitrogenados, oxigenados e outros compostos na micropirólise catalítica da CJ – 450 °C.



Fonte: Dados do Autor.

Gráfico 4 – Efeito da temperatura na formação dos tipos de HC e grupos funcionáis na micropirólise catalítica da CJ – 450 °C.



Fonte: Dados do Autor.

A zeólita 3A apresentou 5,86% de hidrocarbonetos, dos quais 4,23% eram aromáticos, mas manteve elevada fração de oxigenados, de 94,14%, principalmente devido ao teor de ácidos de 72,09%. O P_5NiO apresentou 3,60% de hidrocarbonetos e 95,74% de compostos oxigenados, enquanto o PO apresentou 1,92% de hidrocarbonetos e 74,60% de oxigenados. Esses resultados demonstram que a eficiência catalítica depende da natureza dos sítios ativos, da porosidade e da capacidade de cada material de promover reações secundárias de conversão dos vapores (Sun *et al.*, 2025).

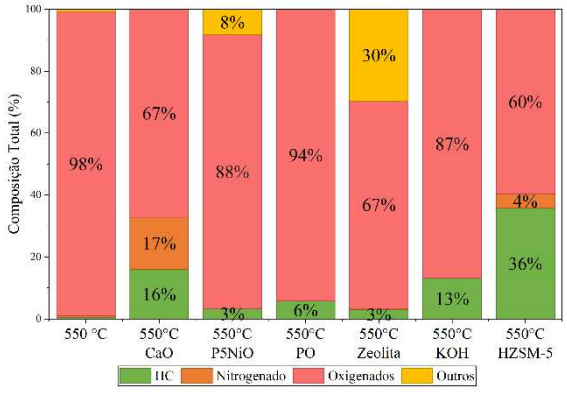
Comparando-se os catalisadores à 450 °C, CaO e

KOH foram os mais eficientes na redução relativa dos compostos oxigenados e no aumento da fração de hidrocarbonetos. O CaO destacou-se pela redução dos ácidos, enquanto o KOH apresentou a maior formação de hidrocarbonetos aromáticos. Esse resultado mostra que catalisadores básicos podem ser mais efetivos em temperaturas menores, nas quais a conversão térmica isolada ainda é limitada (Hu *et al.*, 2022)

Efeito dos catalisadores à 550 °C

O Gráfico 3 apresenta os valores referentes a composição geral do resultado da pirólise análitica com catalizadores à 550°C, ao passo que o Gráfico 4 apresenta de forma mais detalhada os grupos funcionáis e os tipos de HC identificados. À 550 °C, o efeito catalítico da HZSM-5 tornou-se mais evidente. Esse catalisador apresentou 35,88% de hidrocarbonetos, o maior valor entre as condições avaliadas até essa temperatura, acompanhado da redução da fração oxigenada para 60,61%. Os hidrocarbonetos foram constituídos principalmente por aromáticos, com 25,52%, alcenos, com 7,41%, ciclanos, com 1,32%, e ciclenos, com 0,55%. A classe dos ácidos foi reduzida para 30,38%, valor inferior ao obtido na condição não catalítica, de 54,92%. Esse comportamento é compatível com a atuação dos sítios ácidos da HZSM-5 no craqueamento, na desoxigenação e na aromatização dos vapores (Mullen & Boateng, 2015; Yi *et al.*, 2019).

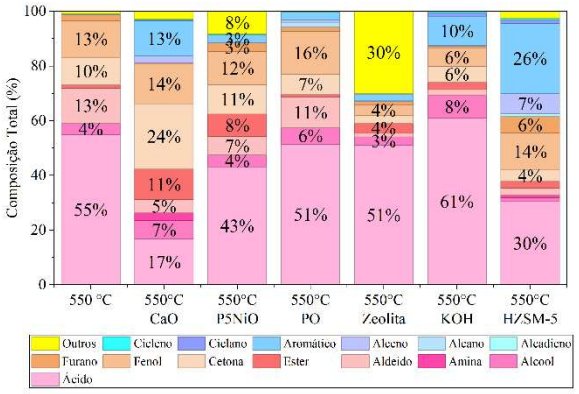
Gráfico 5 – Efeito da temperatura na formação de HC, nitrogenados, oxigenados e outros compostos na micropirólise catalítica da CJ – 550°C.



Fonte: Dados do Autor.

O CaO apresentou 15,98% de hidrocarbonetos e 78,41% de compostos oxigenados. Entre os produtos oxigenados, destacaram-se as cetonas, com 23,98%, os fenóis, com 14,40%, e os ésteres, com 11,12%. A classe dos ácidos diminuiu para 16,70%, indicando a ação do CaO sobre os compostos ácidos. A formação elevada de cetonas pode estar relacionada à transformação de ácidos carboxílicos sobre sítios básicos, comportamento compatível com a atuação do CaO em reações de conversão e desoxigenação de vapores pirolíticos (Rossi *et al.*, 2024).

Gráfico 6 – Efeito da temperatura na formação dos tipos de HC e grupos funcionáis na micropirólise catalítica da CJ – 550°C.



Fonte: Dados do Autor.

O KOH apresentou 12,82% de hidrocarbonetos, principalmente aromáticos, com 10,38%, além de ciclanos e ciclenos. Apesar disso, a fração de compostos oxigenados permaneceu elevada, correspondendo a 86,96%, com predominância de ácidos, que representaram 60,72%. Dessa forma, o KOH favoreceu a formação de hidrocarbonetos, mas apresentou menor redução global dos oxigenados que a HZSM-5 e o CaO nessa temperatura, resultado coerente com a forte influência da concentração e da forma química do potássio sobre a distribuição dos produtos de pirólise (Blasi, Galgano & Branca, 2009).

A zeólita 3A apresentou a segunda menor fração de oxigenados entre os catalisadores dessa temperatura, com 66,96%, mas também apresentou 30,04% de outros compostos. A fração de hidrocarbonetos foi de apenas 3,00%, indicando que a redução dos compostos oxigenados não resultou necessariamente em maior formação de hidrocarbonetos identificados. Esse resultado evidencia que parte dos vapores pode ter originado intermediários pesados, produtos parcialmente convertidos ou espécies não identificadas pelo método analítico (Sun *et al.*, 2025).

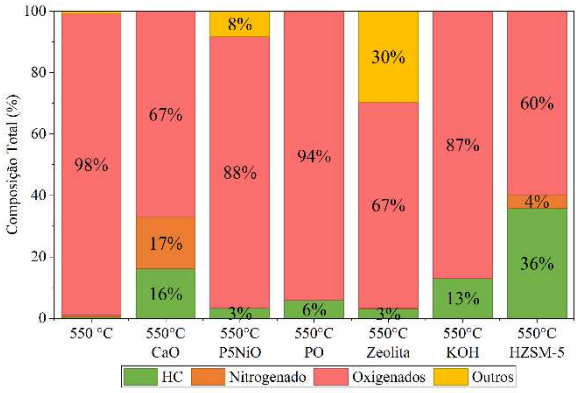
O P_5NiO e o PO apresentaram baixos teores de hidrocarbonetos, com 3,32% e 5,62%, respectivamente. Ambos mantiveram elevada fração de compostos oxigenados, de 88,38% para o P_5NiO e 94,13% para o PO. Esses resultados indicam menor atividade de conversão das espécies oxigenadas na condição de 550 °C quando comparados à HZSM-5, ao CaO e ao

KOH, reforçando que a temperatura, isoladamente, não determina o desempenho catalítico, pois a natureza dos sítios ativos também controla as rotas de reação (Hu *et al.*, 2022).

Efeito dos catalisadores à 650 °C

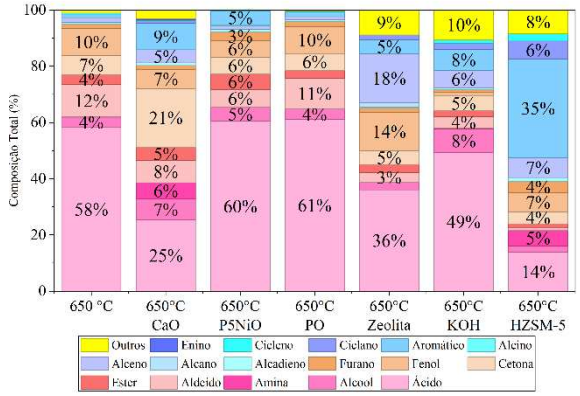
O Gráfico 7 apresenta os valores referêntes a composição geral do resultado da pirólise análitica com catalizadores à 650 °C, ao passo que o Gráfico 8 apresenta de forma mais detalhada os grupos funcionáis e os tipos de HC identificados.

Gráfico 7 – Efeito da temperatura na formação de HC, nitrogenados, oxigenados e outros compostos na micropirólise catalítica da CJ – 650 °C.



Fonte: Dados do Autor.

Gráfico 8 – Efeito da temperatura na formação dos tipos de HC e grupos funcionáis na micropirólise catalítica da CJ – 550 °C.



Fonte: Dados do Autor.

À 650 °C, a HZSM-5 apresentou o melhor desempenho global, com 52,57% de hidrocarbonetos e apenas 33,69% de compostos oxigenados. Essa condição também apresentou a maior formação de hidrocarbonetos aromáticos, com 35,14%, seguida por alcenos, com 7,03%, ciclanos, com 6,32%, e ciclenos, com 2,75%. A redução dos ácidos para 13,81% indica que a combinação entre alta temperatura e sítios ácidos favoreceu a conversão dos compostos oxigenados em produtos hidrocarbônicos (Kan, Strezov & Evans, 2016; Sun, Tan & Zhang, 2023).

Apesar do desempenho favorável na formação de hidrocarbonetos, a HZSM-5 também apresentou 5,44% de aminas, maior valor entre os catalisadores avaliados, além de 8,30% de outros compostos. Esse resultado indica que a intensificação da conversão térmica pode favorecer simultaneamente a volatilização de compostos nitrogenados. Portanto, a avaliação do catalisador não deve considerar apenas a formação de hidrocarbonetos, mas também a composição dos compostos nitrogenados e das frações não classificadas (Panicker *et al.*, 2025).

A zeólita 3A apresentou 25,95% de hidrocarbonetos, sendo 17,52% de alcenos, 5,00% de aromáticos, 1,67% de ciclanos e 1,21% de ciclenos. A fração de oxigenados foi de 65,22%, com destaque para os ácidos, que corresponderam a 36,08%, e os fenóis, com 13,73%. O comportamento indica que, nessa condição, a zeólita favoreceu principalmente reações de craqueamento e formação de alcenos, enquanto a aromatização foi menos intensa que na HZSM-5 (Hu *et al.*, 2020; Mullen & Boateng, 2015).

O KOH apresentou 17,84% de hidrocarbonetos, com destaque para aromáticos, com 7,56%, alcenos, com 6,29%, e ciclanos, com 2,14%. A fração oxigenada foi de 71,22%, sendo os ácidos responsáveis por 49,34% da composição. Assim, o KOH manteve capacidade de formação de hidrocarbonetos, mas não promoveu redução tão intensa dos compostos oxigenados quanto a HZSM-5. Esse resultado é compatível com a influência do potássio sobre a fragmentação, a desidratação e a formação de produtos gasosos e carbonosos durante a pirólise (Hu *et al.*, 2022).

O CaO produziu 16,72% de hidrocarbonetos e 74,46% de compostos oxigenados. A classe dos ácidos foi reduzida para 25,33%, enquanto as cetonas alcançaram 20,79%. A maior acidez com CaO à 650 °C em relação as outras temperaturas pode ser justificada pelo deslocamento do equilíbrio termodinâmico da reação exotérmica de cetonação para os reagentes com o aumento da temperatura, reduzindo a conversão máxima de ácidos em cetonas (Ling *et al.*, 2020; Ulkowska & Gliński, 2021). Tendo em vista a queda simultânea na concentração de cetonas, produto direto da neutralização, de 24,0% à 550 °C para 6,8% à 650 °C, indicando a supressão termodinâmica da rota de cetonação em altas temperaturas (Zhou *et al.*, 2022). Entretanto, essa condição também apresentou 5,84% de compostos nitrogenados, indicando que o CaO foi eficiente na redução da acidez, mas pode favorecer a concentração

relativa de compostos nitrogenados em condições de maior temperatura

O P_5NiO e o PO apresentaram baixos teores de hidrocarbonetos, com 7,77% e 3,73%, respectivamente. Em ambos os casos, a fração oxigenada permaneceu elevada, alcançando 92,23% para o P_5NiO e 95,84% para o PO. Esses resultados indicam que, para esses catalisadores, o aumento da temperatura para 650 °C não resultou em conversão significativa dos compostos oxigenados em hidrocarbonetos, demonstrando que a severidade térmica precisa estar associada a propriedades catalíticas adequadas para produzir desoxigenação efetiva (Brech *et al.*, 2016; Fan *et al.*, 2021).

CONCLUSÃO

A micropirólise analítica da casca de jatobá evidenciou que, na ausência de catalisadores, os vapores gerados apresentaram elevada concentração de compostos oxigenados em toda a faixa de temperatura avaliada (450–650 °C), enquanto a formação de hidrocarbonetos permaneceu limitada. Esses resultados indicam que o aumento da temperatura, isoladamente, não foi suficiente para promover uma desoxigenação significativa da biomassa. A aplicação dos catalisadores alterou a composição química dos vapores. Entre os materiais avaliados, o CaO destacou-se pela maior capacidade de reduzir compostos ácidos e diminuir a fração de oxigenados em temperaturas mais baixas, evidenciando sua eficiência em reações de desacidificação. O KOH favoreceu a formação de hidrocarbonetos à 450 °C, demonstrando potencial para promover rotas de desoxigenação mesmo sob condições de menores temperatuas. Por sua vez, a HZSM-5 apresentou o melhor desempenho, especialmente à 650 °C, condição em que foi observada a maior produção de hidrocarbonetos e a menor fração de compostos oxigenados, com predominância de hidrocarbonetos aromáticos. Dessa forma, a combinação da HZSM-5 com a temperatura de 650 °C mostrou-se a condição mais promissora para o upgrading catalítico dos vapores provenientes da casca de jatobá, resultando em produtos com menor teor de oxigênio e maior conteúdo de hidrocarbonetos.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro. Ao PPGEQ da UFU pela estrutura.

REFERÊNCIAS

AKALIN, M. K.; KARAGÖZ, S. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 61, p. 11–16, 1 out. 2014.

ALVAREZ, J.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 159, p. 810–818, 1 nov. 2015.

ANGELO, G. L. DEL. Jatoba (Hymenaea courbaril L.) Pod Residue: A Source of Phenolic Compounds as Valuable Biomolecules. **Plants**, v. 13, n. 22, 1 nov. 2024.

BLASI, C. DI; GALGANO, A.; BRANCA, C. Effects of potassium hydroxide impregnation on wood pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 2, p. 1045–1054, 19 fev. 2009.

BRECH, Y. LE; GHISLAIN, T.; LECLERC, S.; BOUROUKBA, M.; DELMOTTE, L.; BROSSE, N.; SNAPE, C.; CHAIMBAULT, P.; DUFOUR, A. Effect of Potassium on the Mechanisms of Biomass Pyrolysis Studied using Complementary Analytical Techniques. **ChemSusChem**, v. 9, n. 8, p. 863–872, 21 abr. 2016.

FAN, H.; GU, J.; WANG, Y.; YUAN, H.; CHEN, Y.; LUO, B. Effect of potassium on the pyrolysis of biomass components: Pyrolysis behaviors, product distribution and kinetic characteristics. **Waste Management**, v. 121, p. 255–264, 15 fev. 2021.

HU, C.; ZHANG, H.; WU, S.; XIAO, R. Molecular shape selectivity of HZSM-5 in catalytic conversion of biomass pyrolysis vapors: The effective pore size. **Energy Conversion and Management**, v. 210, p. 112678, 15 abr. 2020.

HU, M.; YE, Z.; ZHANG, Q.; XUE, Q.; LI, Z.; WANG, J.; PAN, Z. Towards understanding the chemical reactions between KOH and oxygen-containing groups during KOH-catalyzed pyrolysis of biomass. **Energy**, v. 245, p. 123286, 15 abr. 2022.

ILIOPOULOU, E. F.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S.; LAPPAS, A. A. Overview of catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors toward the production of fuels and high-value chemicals. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v. 8, n. 1, p. e322, 1 jan. 2019.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and**

Sustainable Energy Reviews, v. 57, p. 1126–1140, 1 maio 2016.

KIRUTHIKA, R.; SUBRAMANIAN, P.; RAJIVGANDHI, M.; SCHOLAR, R. Bio oil Production from various Agro Residues through Pyrolysis. 2013.

LING, H.; WANG, Z.; WANG, L.; STAMPFL, C.; WANG, D.; CHEN, J.; HUANG, J. Composition-structure-function correlation of Ca/Zn/AlOx catalysts for the ketonization of acetic acid. **Catalysis Today**, v. 351, p. 58–67, 1 jul. 2020.

MARIYAM, S.; ZUHARA, S.; PARTHASARATHY, P.; MCKAY, G. A Review on Catalytic Fast Co-Pyrolysis Using Analytical Py-GC/MS. **Molecules**, v. 28, n. 5, p. 2313, 1 mar. 2023.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Production of Aromatic Hydrocarbons via Catalytic Pyrolysis of Biomass over Fe-Modified HZSM-5 Zeolites. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 7, p. 1623–1631, 6 jul. 2015.

PANICKER, T. F.; K, A.; TARKAR, S. V.; MISHRA, R. K.; WANG, X.; MOHANTY, K. Catalytic co-pyrolysis of waste coconut fibers and polystyrene using Py-GC-MS: Effect of temperatures and catalyst loading on pyrolytic hot vapours. **Industrial Crops and Products**, v. 236, p. 121954, 2 nov. 2025.

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 2023, Vol. 3, Pages 31-63**, v. 3, n. 1, p. 31–63, 10 jan. 2023.

ROSSI, R. A. S.; VIEIRA, L. G. M.; HORI, C. E.; BARROZO, M. A. S. Hydrocarbon generation through pyrolysis of high-lipid-content microalgae within a dual-catalyst bed. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 182, p. 106682, 1 set. 2024.

SILVA, A. C. R. DA. Pirólise rápida catalítica de sabugo de milho: seletividade dos catalisadores HZSM-5 e Hβ para a produção de hidrocarbonetos aromáticos. 27 mar. 2020.

SUN, C.; TAN, H.; ZHANG, Y. Simulating the pyrolysis interactions among hemicellulose, cellulose and lignin in wood waste under real conditions to find the proper way to prepare bio-oil. **Renewable Energy**, v. 205, p. 851–863, 1 mar. 2023.

SUN, W.; YAN, Y.; WEI, Y.; MA, J.; NIU, Z.; HU, G. Catalytic Pyrolysis of Biomass: A Review of Zeolite, Carbonaceous, and Metal Oxide Catalysts. **Nanomaterials 2025, Vol. 15, Page 493**, v. 15, n. 7, p. 493, 26 mar. 2025.

ULKOWSKA, U.; GLIŃSKI, M. Catalytic ketonization of propionic acid. Green chemistry in practice. **Journal of Flow Chemistry 2021 11:1**, v. 11, n. 1, p. 87–90, 4 mar. 2021.

WANG, P.; SHEN, Y. Catalytic pyrolysis of cellulose and chitin with calcined dolomite – Pyrolysis kinetics and products analysis. **Fuel**, v. 312, p. 122875, 15 mar. 2022.

WANG, Q.; ZHANG, X.; SUN, S.; WANG, Z.; CUI, D. Effect of CaO on Pyrolysis Products and Reaction Mechanisms of a Corn Stover. **ACS Omega**, v. 5, n. 18, p. 10276–10287, 12 maio 2020.

WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 1 set. 2017.

YI, L.; LIU, H.; LI, S.; LI, M.; WANG, G.; MAN, G.; YAO, H. Catalytic pyrolysis of biomass wastes over Org-CaO/Nano-ZSM-5 to produce aromatics: Influence of catalyst properties. **Bioresource Technology**, v. 294, p. 122186, 1 dez. 2019.

ZHAO, L.; LI, W.; CHENG, Y.; ZHAO, J.; TIAN, D.; HUANG, M.; SHEN, F. Preparation and evaluation of lignin-phenol-formaldehyde resin as wood adhesive using unmodified lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 211, p. 118168, 1 maio 2024.

ZHENG, A.; HUANG, Z.; WEI, G.; ZHAO, K.; JIANG, L.; ZHAO, Z.; TIAN, Y.; LI, H. Controlling Deoxygenation Pathways in Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass and Its Components by Using Metal-Oxide Nanocomposites. **iScience**, v. 23, n. 1, p. 100814, 24 jan. 2020.

ZHOU, M. Mechanistic Insights and Rational Design of Ca-Doped CeO2 Catalyst for Acetic Acid Ketonization. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 34, p. 11068–11077, 29 ago. 2022.

BIORREMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS ÍNDIGO CARMIM E VERMELHO CONGO PELA LEVEDURA *Kluyveromyces marxianus*

[1]Bruno M. Silva, [1]Tales M. Teixeira, [2]Gabriela C. Souza, [3]Miriam M. de Resende e [3]Juliana S. Ferreira

[1] Discentes do curso de graduação da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[2] Discente do curso de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[3] 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: brunoeq92@ufu.br

RESUMO. A indústria têxtil gera efluentes com alta carga de corantes sintéticos recalcitrantes, como o Índigo Carmim (IC) e o Vermelho Congo (VC). O presente trabalho avalia a biorremoção destes corantes utilizando a levedura *Kluyveromyces marxianus* cultivada em meios suplementados com glicose e lactose. Os ensaios preliminares indicaram maior afinidade cinética da levedura pela glicose. Contudo, focando na sustentabilidade e na economia circular, deu-se continuidade no estudo da biorremoção destes corantes empregando a lactose proveniente do permeado de soro de leite. Os resultados destes ensaios provaram que o microrganismo alcança elevada biossorção do IC (96,74% em 24 h), para concentrações de até 99,5 mg/L do corante. Em contrapartida, VC apresentou toxicidade, limitando a eficiência de descoloração (87,58%) inclusive quando se empregou baixas concentrações do corante (15 mg/L). Conclui-se, portanto, que a levedura possui alto potencial para o tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-Chave: biossorção, efluentes têxteis, tratamento biológico, fonte de carbono, toxicidade.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é caracterizada por um consumo massivo de água, demandando em média entre 150 e 400 L para cada quilograma de fibra beneficiada (Holkar *et al.,* 2016). A etapa de tingimento é intrinsecamente ineficiente do ponto de vista da fixação do corante à fibra, com taxas que variam tipicamente entre 60% e 90%, o que resulta no descarte anual de mais de 280.000 toneladas de corantes sintéticos diretamente em corpos hídricos em escala global (Ritter et al., 2025). Dentre as formulações mais utilizadas, destacam-se o Índigo Carmim (IC), um corante ácido de forte ressonância molecular, e o Vermelho Congo (VC), um azocorante aniônico derivado da benzidina (Siddiqui *et al.*, 2023). Esses compostos são altamente recalcitrantes e causam severos impactos ambientais, atuando como barreira óptica à radiação solar, inibindo a atividade fotossintética do fitoplâncton e gerando toxicidade para os ecossistemas aquáticos (Zafar *et al.*, 2022).

Diante das limitações estruturais dos métodos convencionais físico-químicos, como a adsorção e a coagulação-floculação, que não promovem a efetiva quebra da molécula poluente e apenas transferem o corante para uma nova matriz sólida (lodo), a biorremoção mediada por microrganismos surge como uma alternativa sustentável e promissora (Katheresan *et al.*, 2018; Samsami *et al.*, 2020). Neste contexto, a levedura ascomiceta não convencional *Kluyveromyces marxianus*, por apresentar um perfil fisiológico singular com alto crescimento celular, inclusive a altas temperaturas, e utilizar uma grande variedade de substratos. Ademais, tem assumido um papel de destaque na biotecnologia ambiental, uma vez que sua parede celular é rica em biopolímeros funcionais, como glucanas e quitina, que atuam como sítios de ligação altamente eficientes para a biossorção passiva de poluentes.

Com relação à variedade de substratos, a *K. marxianus* possui grande plasticidade metabólica,

permitindo seu cultivo em substratos orgânicos complexos e de baixo custo, como o soro de leite (Fonseca *et al*., 2008), o que favorece seu emprego em processos de biorremediação, simultaneamente, contribuindo para um sistema sustentável e de economia circular.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo analisar a viabilidade de utilizar a lactose como fonte de carbono, proveniente do permeado de soro de leite, um subproduto agroindustrial em substituição à glicose convencional, no processo de remoção dos corantes índigo carmim (IC) e vermelho congo (VC) pela levedura *K. marxianus* IC e VC.

METODOLOGIA

O microrganismo *Kluyveromyces marxianus* foi, inicialmente, testado em ensaios preliminares de 21 dias comparando a suplementação do meio com glicose e lactose (proveniente de permeado de soro de leite) como fontes de carbono primárias. Após a seleção da lactose sob a ótica da sustentabilidade de processos, a etapa principal focou na biorremoção em meio YMA (*Yeast Malt Agar*) modificado (Meehan *et al*., 2000).

Os experimentos de descoloração foram conduzidos em frascos Erlenmeyer de 250 mL com um volume de reação de 100 mL. O sistema reacional foi composto por 80 mL de meio de cultura, 10 mL de suspensão de inóculo pré-adaptado ao meio usado nos ensaios e 10 mL de solução aquosa do respectivo corante. O sistema foi mantido sob agitação constante de 100 rpm a uma temperatura de 25 °C. As condições de tratamento foram otimizadas estatisticamente e, durante os ensaios de validação de 24 h, o monitoramento analítico foi realizado em alíquotas periódicas.

A quantificação da concentração residual de corante foi calculada por uma curva de calibração a partir leitura de absorção usando espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (UV-Vis), nos comprimentos de onda de 610 nm para o Índigo Carmim e 495 nm para o Vermelho Congo. Para as leituras espectrofotométricas, utilizou-se diretamente o sobrenadante centrifugado. A eficiência de biorremoção (R%) foi calculada utilizando a Equação 1:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

onde C_0 é a concentração inicial do corante e C_t é a concentração residual no tempo t. A concentração de biomassa celular foi monitorada medindo-se a absorbância do precipitado ressuspenso a 660 nm e a correlacionando com a concentração por massa seca ($g_{massa\ seca}$/L), e o pH do meio foi acompanhado simultaneamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência da levedura no bioprocesso demonstrou ser sensível tanto à fonte de carbono primária empregada para o suporte metabólico quanto à natureza toxicológica intrínseca de cada corante avaliado.

Os ensaios preliminares avaliaram o efeito da fonte de carbono na taxa de descoloração. Os resultados indicaram que o meio suplementado com glicose promoveu taxas de remoção cineticamente mais rápidas para ambos os corantes.

Para o índigo carmim, a utilização de glicose proporcionou maior eficiência de remoção em ambas as concentrações avaliadas. Para 100 mg/L, a remoção foi de 68,89% no primeiro dia, aumentando para 97,36% no quarto dia e atingindo 97,77% ao final de 21 dias. No meio contendo lactose, os valores foram menores, passando de 53,59% no primeiro dia para 89,00% no 21º dia. Na concentração de 200 mg/L, o meio com glicose apresentou 52,90% de remoção no primeiro dia, alcançando 96,62% no quarto dia e 98,25% ao final do período. Em comparação, o meio contendo lactose apresentou 51,05% no primeiro dia e atingiu 93,57% após 21 dias. Dessa forma, além de apresentar maior remoção final, a glicose proporcionou uma cinética de descoloração mais rápida, principalmente durante os primeiros quatro dias de tratamento.

Comportamento semelhante foi observado para o vermelho congo, embora a diferença entre as fontes de carbono tenha sido menos acentuada. Na concentração de 100 mg/L, a remoção no meio YMA modificado com glicose foi de 92,56% já no primeiro dia e atingiu 94,02% no 21º dia, enquanto o meio contendo lactose apresentou 82,17% no primeiro dia e 84,68% ao final do ensaio. Para 200 mg/L, foram obtidos 89,79% de remoção no primeiro dia e 94,05% no 21º dia com glicose, enquanto a lactose resultou em 79,47% e 91,29%, respectivamente. Esses resultados demonstram que a glicose favoreceu tanto a

remoção inicial quanto a eficiência final da *K. marxianus* para as duas concentrações de vermelho congo.

Esta superioridade metabólica ocorre, pois, a glicose é assimilada de forma direta pelo metabolismo da levedura, promovendo a geração de biomassa e fornecendo em menor tempo uma alta densidade de sítios ativos vazios (hidroxilas e aminas) na parede celular para o sequestro eletrostático dos corantes aniônicos (Fonseca *et al*., 2007; Meehan *et al*., 2000).

Contudo, ao realizar uma análise da aplicabilidade do processo, constatou-se que a substituição pela lactose supre estrategicamente essa redução de eficiência cinética. O uso do permeado de soro de leite — um subproduto de baixo custo e alta disponibilidade da cadeia de laticínios — introduz os princípios da economia circular no tratamento de efluentes têxteis. Essa substituição converte um passivo ambiental poluidor em um insumo reacional de valor, mitigando os custos operacionais. Por viabilizar um bioprocesso sustentável e entregar remoções finais satisfatórias, a lactose foi adotada fonte de carbono nos ensaios seguintes. A etapa de otimização da remoção baseou-se no Delineamento Composto Central 2^3, tendo como variáveis, concentração de inóculo, de corante e de lactose (dados não mostrados). As Figuras 1 e 2 apresentam os dados de biorremoção do índigo carmim e do vermelho congo, respectivamente, dos ensaios de validação do modelo, a partir da condição ótima obtidas na análise de desejabilidade, sendo elas: concentração de inóculo de 0,18 g/L, de lactose de 10,0 g/L e de corante de 99,5 mg/L, para o índigo carmim. Para o vermelho congo, essas condições foram: concentração de inóculo de 0,15 g/L, de lactose de 14,2 g/L e de corante de 15 mg/L.

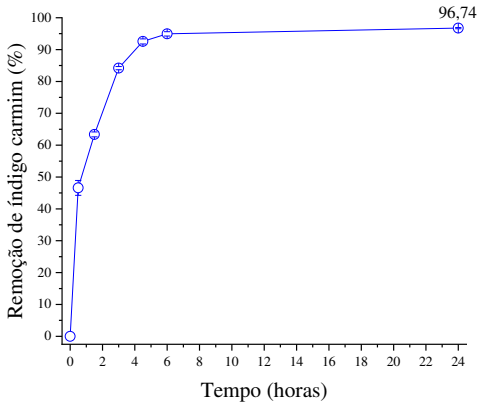
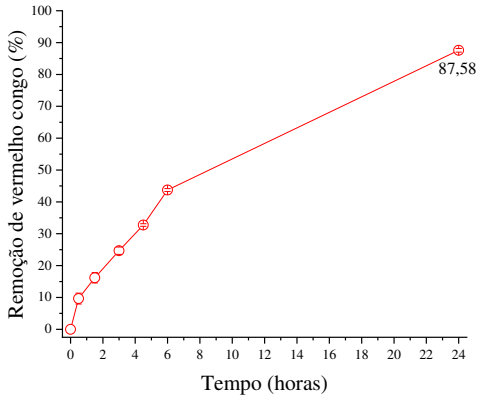


Figura 1 - Perfil temporal da descoloração do índigo carmim pela levedura *K. marxianus* durante 24 h de cultivo no meio otimizado suplementado com lactose.

Operando exclusivamente no meio suplementado com lactose, a *K. marxianus* apresentou respostas operacionais e fisiológicas distintas para cada corante.

Para o Índigo Carmim, a levedura demonstrou afinidade físico-química. Conforme detalhado no perfil temporal (Figura 1), a eficiência de descoloração atingiu a marca de 96,74% ao final de 24 h no sistema otimizado. O processo foi rápido, ultrapassando 92% de remoção em apenas 4,5 h de contato. O monitoramento do perfil de crescimento revelou que a concentração de biomassa iniciou em 0,15 g/L e estabilizou-se em 0,67 g/L ao final de 24 h. Como esse intenso sequestro inicial do corante ocorre de forma quase independente da divisão celular ativa, os resultados corroboram a literatura de que a remoção do IC pela levedura é governada primariamente por biossorção física passiva, através de interações entre os grupos sulfonato da molécula do corante e os biopolímeros da superfície celular.

Figura 2 - Perfil temporal da descoloração do vermelho congo pela levedura *K. marxianus* durante 24 h de cultivo no meio otimizado suplementado com lactose.



Em contrapartida, o Vermelho Congo provou ser um xenobiótico inibitório para a biomassa fúngica. O bioprocesso alcançou uma eficiência final de 87,58% em 24 h (Figura 2), mas exigiu que o sistema operasse com cargas iniciais baixas (próximas a 15 mg/L). Neste ensaio, a biomassa celular partiu de 0,15 g/L e atingiu cerca de 0,50 g/L ao fim do processo. Devido à toxicidade inerente à estrutura diazo derivada da benzidina deste azocorante, a levedura enfrentou uma fase de adaptação (*lag phase*) durante as primeiras 6 h de ensaio. Neste período, o metabolismo celular e a descoloração estiveram estagnados enquanto o microrganismo lidava com o choque tóxico. A biossorção só ganhou tração e se consolidou após a superação desse estresse celular inicial. Destaca-se também que, por ser um indicador ácido-base, as leituras espectrofotométricas das alíquotas de Vermelho Congo (495 nm) foram realizadas diretamente no sobrenadante centrifugado, sem tamponamento prévio ou padronização de pH.

A dinâmica do pH do meio aquoso refletiu a estabilização metabólica do microrganismo ao longo do bioprocesso. Partindo de um pH médio inicial levemente ácido, próximo a 5,0, ambos os sistemas (IC e VC) permaneceram estáveis durante as horas iniciais de contato, que correspondem à fase de adaptação celular. Posteriormente, conforme a levedura transacionou para a fase de crescimento exponencial, houve uma progressiva e contínua alcalinização do meio, atingindo valores superiores a 6,2 ao final do ensaio de 24 h. Esta elevação é um comportamento fisiológico do anabolismo da *K. marxianus* em meios complexos (como o permeado de soro). A necessidade de manutenção da homeostase interna leva à desaminação oxidativa de aminoácidos, o que resulta na liberação de compostos nitrogenados básicos (como íons amônio) no meio, elevando o pH da solução aquosa independentemente da presença do corante (Ljungdahl e Daignan-Fornier, 2012).

CONCLUSÃO

A utilização da levedura ascomiceto *Kluyveromyces marxianus* cultivada em meio suplementado com lactose representa uma alternativa tecnológica promissora e ecologicamente vantajosa frente aos métodos convencionais de tratamento de efluentes têxteis. A análise de viabilidade justificou plenamente o uso da lactose oriunda do soro de leite por aliar alta capacidade final de biossorção aos princípios indispensáveis da economia circular, contornando a dependência industrial de açúcares comerciais refinados.

No meio à base de permeado de soro de leite, um subproduto agroindustrial, o bioprocesso mostrou-se altamente ágil e robusto para a descoloração e sequestro do Índigo Carmim (96,74%). O tratamento do Vermelho Congo, embora tenha alcançado 87,58% de eficiência final, confirme o potencial deste agente na biorremoção de corantes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Federal de Uberlândia, pelo suporte e infraestrutura necessária para a realização dos trabalhos. E também agradecem o apoio financeiro fornecido pelas agências de fomento brasileiras Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERÊNCIAS

FONSECA, G. G.; HEINZLE, E.; WITTMANN, C.; GOMBERT, A. K. Physiology of the yeast *Kluyveromyces marxianus* during batch and chemostat cultures with glucose as the sole carbon source. FEMS Yeast Research, v. 7, n. 3, p. 422-435, 2007.

FONSECA, G. G.; HEINZLE, E.; WITTMANN, C.; GOMBERT, A. K. The yeast *Kluyveromyces marxianus* and its biotechnological potential. Applied Microbiology

and Biotechnology, v. 79, n. 3, p. 339-354, 2008.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. Journal of Environmental Management, v. 182, p. 351–366, 2016.

KATHERESAN, V.; KANSNEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, n. 4, p. 4676-4697, 2018.

LJUNGDAHL, P. O.; DAIGNAN-FORNIER, B. Regulation of Amino Acid, Nucleotide, and Phosphate Metabolism in Saccharomyces cerevisiae. Genetics, v. 190, n. 3, p. 885–929, 2012.

MEEHAN, C.; BANAT, I. M.; MCMULLAN, G.; NIGAM, P.; SMYTH, F.; MARCHANT, R. Decolorization of Remazol Black-B using a thermotolerant yeast, *Kluyveromyces marxianus* IMB3. Environment International, v. 26, n. 1-2, p. 75–79, 2000.

RITTER, M. T.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; MAZZON, R.; HECKTHEUER, A. S.; LOBO-RECIO, M. Á. Harnessing Pseudomonas aeruginosa for Bioremediation: Comparative Study on the Removal of Indigo Carmine and Safranine-T Textile Dyes. ACS Omega, v. 10, n. 15, p. 14676-14686, 2025.

SAMSAMI, S.; MOHAMADI, M.; SARRAFZADEH, M. H.; RENE, E. R.; FIROOZBAKHT, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. Process Safety and Environmental Protection, v. 143, p. 138-163, 2020.

SIDDIQUI, S. I.; ALLEHYANI, E. S.; AL-HARBI, S. A.; HASAN, Z.; ABOMUTI, M. A.; RAJOR, H. K.; OH, S. Investigation of Congo Red Toxicity towards Different Living Organisms: A Review. Processes, v. 11, n. 3, art. 807, 2023.

ZAFAR, S.; BUKHARI, D. A.; REHMAN, A. Azo dyes degradation by microorganisms – An efficient and sustainable approach. Saudi Journal of Biological Sciences, v. 29, art. 103437, 2022.

DETERMINAÇÃO DE UMIDADE E PERDA AO FOGO DE GRITS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE COMO INDICATIVO DE POTENCIAL CERÂMICO

[1]Julia Hoblos e [2]Ismarley Lage Horta Morais

[1]Discente do curso de engenharia Ambiental e Sanitária
[2]Professor da Faculdade de Engenharia Civil da UFU

[1]Universidade Federal de Uberlândia – Campus Glória. BR-050, Km 78, Uberlândia, MG, CEP 38410-337.
[2]Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

e-mail: julia.hoblos@ufu.br

RESUMO. O presente trabalho avaliou o teor de umidade e a perda ao fogo do resíduo inorgânico grits, proveniente da etapa de hidratação da cal no processo Kraft de uma indústria de celulose no Triângulo Mineiro, com o objetivo de analisar o seu potencial de reutilização como matéria-prima alternativa em materiais cerâmicos. As determinações experimentais indicaram um teor de umidade de 11,05% e uma perda ao fogo de 37,41%. Os resultados obtidos mostraram-se coerentes com os intervalos descritos na literatura (7% a 24% para umidade e 29,08% a 41,38% para perda ao fogo). A perda ao fogo expressiva foi associada majoritariamente à decomposição térmica da calcita ($CaCO_3$) em CaO e CO_2. Conclui-se que os grits apresentam características físico-químicas promissoras e compatíveis para a incorporação em produtos cerâmicos tradicionais, representando uma alternativa sustentável para a redução do descarte em aterros sanitários.

Palavras-Chave: reaproveitamento, resíduo industrial, calcita, caracterização.

INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa posição de destaque no setor de celulose e papel, sendo, em 2024, o maior exportador mundial e o segundo maior produtor de celulose, além de ocupar a sétima colocação entre os maiores produtores de papel do mundo (IBÁ, 2025). Nesse mesmo ano, a produção nacional atingiu um volume recorde de 25,5 milhões de toneladas (IBÁ, 2025). A indústria de celulose desempenha papel estratégico na economia brasileira, representando cerca de 2,7% do PIB nacional em 2023 (Estadão, 2024). Apesar da relevância econômica desse setor, a atividade também resulta na geração de passivos ambientais significativos, especialmente relacionados aos resíduos sólidos provenientes do processo industrial, onde normalmente a disposição final ocorre em aterros sanitários (Kinnarinen et al., 2016; Sumit Srivastava, 2024).

A reutilização de resíduos industriais já amplamente gerados apresenta vantagens importantes, como a facilitação da transição entre pesquisas em escala laboratorial e aplicações comerciais, além de contribuir para a redução da disposição desses materiais em aterros sanitários e diminuir a demanda por matérias-primas virgens (Capela Marinélia N, et al 2022).

Em escala global, estima-se que a geração desses resíduos ultrapasse um milhão de toneladas métricas por ano, tornando sua reutilização uma alternativa ambientalmente mais adequada em comparação ao descarte convencional (Kinnarinen Teemu, et al. 2016). Ainda assim, a maior parte dos resíduos gerados pelas indústrias de celulose e papel é destinada a aterros sanitários. Os principais resíduos de natureza inorgânica no processo Kraft são os dregs, a lama de cal, cinzas e os grits (Quina; Pinheiro, 2020).

Os grits correspondem ao material residual insolúvel gerado durante o processo de hidratação da cal virgem (CaO) para cal apagada ($Ca(OH)_2$) (Quina; Pinheiro, 2020), sendo CaCO3 seu principal componente (Martins et al, 2007).

Em razão do seu elevado teor de carbonato de cálcio, os grits vêm sendo investigados como matéria-prima alternativa em diferentes aplicações cerâmicas e correlatas. Siqueira e Holanda (2013) demonstraram a viabilidade técnica, econômica e ambiental do uso dos grits em substituição parcial ao cimento Portland na fabricação de tijolos solo-cimento. Saeli et al. (2019) reutilizaram os grits como agregado em argamassas geopoliméricas à base de cinzas de biomassa, obtendo materiais adequados para aplicações estruturais na construção civil. Já Ribeiro dos Santos et al. (2019) evidenciaram, por meio de caracterização química, mineralógica e térmica, que os grits apresentam elevada pureza em $CaCO_3$, o que os torna atrativos para

incorporação em produtos cerâmicos tradicionais, como argilas, concretos e vidros.

Diante disso, o presente estudo tem como objetivo de fazer dois testes de caracterização dos grits por meio da análise de umidade e de perda ao fogo, avaliando seu potencial de reaproveitamento como matéria-prima em materiais cerâmicos.

METODOLOGIA

Foram coletadas amostras de grits, firura 1, de uma indústria de fabricação de celulose na região do triângulo mineiro. A partir delas foram analizados a umidade e a perda de fogo do material.

Figura 1 – Amostra de grits.



Fonte: o autor (2026).

Umidade

Para a determinação do teor de umidade, pesou-se 10 g do material, em duplicata, em béquer. As amostras foram submetidas à secagem em estufa a 105 °C até atingirem massa constante, sendo em seguida transferidas para dessecador, onde permaneceram por 4 horas.

O teor de umidade foi calculado pela diferença de massa entre a amostra úmida e a amostra seca, em relação à massa inicial, expresso em percentual. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Perda ao Fogo

A análise de perda ao fogo foi realizada com as amostras já secas em estufa. Primeiramente os cadinhos foram calcinados. Depois as amostras foram calcinadas a 900°C por 2 horas, e foram dispostas no dessecador até atingirem a temperatura ambiente.

O cálculo para obtenção da perda ao fogo foi determinado a partir da diferença do peso da amostra seca em estufa (105°C) e da amostra calcinada, dividido pelo peso da amostra seca em estufa, multiplicado por 100 (resultado em %). Os dados estão dispostos na tabela 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de umidade obtido dos grits foi de 11,05% , conforme disposto na Tabela 1, que é menor que o valor de 17,56% reportado por Mymrin et al. (2020). Em contraste, Saeli et al. (2019) relatam teor de umidade de aproximadamente 7% para o grits, o valor consideravelmente inferior tanto ao obtido neste trabalho 11,05% quanto ao reportado por Mymrin et al. (2020). Os valores encontrados por Quina, 2020, são da ordem de 24%. Comparado a esse valor, o resultado obtido neste estudo 11.05% mostrou-se superior.

Com isso, pode-se considerar que o teor de umidade do grits situa-se em ampla faixa de aproximadamente 7% a 24%. Essa divergência de valores evidencia a expressiva variabilidade do teor de umidade do grits entre diferentes plantas industriais.

Tabela 1 – Umidade dos grits

Amostra	Umidade (%)
Grits	11,05

Fonte: o autor (2026).

Com relação a análise de perda de fogo, conforme disposto na Tabela 2, entende-se que é de 37,41%.

Pode-se analizar esse valor com os de outros autores, em que seus resultados obtidos estão na tabela 3.

Tabela 2 – Perda ao Fogo

Amostra	LOI (%)
Grits	37,41

Fonte: o autor (2026).

Tabela 3 – Perda ao Fogo Literatura

Autores	LOI (%)

(Capela et al., 2022)	41,38%
(Saeli et al., 2019)	41,10%
(Ribeiro dos Santos et al., 2019)	40,10%
(Siqueira; Holanda, 2013)	29,08%

Fonte: o autor (2026).

Conforme apresentado na Tabela 3, os valores relatados na literatura variam de 29,08% a 41,38%. O resultado experimental analisado neste trabalho (Tabela 2) situa-se dentro dessa faixa. Cabe destacar que as metodologias empregadas na literatura para a determinação da perda ao fogo apresentam pequenas variações, principalmente relacionado com o a temperatura máxima de análise. Nas análises de Capela (2022), Saeli (2019) e Siqueira (2013) o experimento foi realizado com tempereaturas até 1000 °C, já no texto de Ribeiro dos Santos (2019) foi de até 1200°C.

Tanto a metodologia empregada neste trabalho, quanto a perda de fogo, promove a decomposição de matéria orgânica residual, de água, hidróxidos e provoca a descarbonatação completa da calcita ($CaCO_3$), fase mineral predominante no grits (Saeli et al., 2019).

O resultado considerável de 37,41% de perda de fogo pode ser principalmente associado à decomposição da calcita CaCO3 em CaO e CO2 a alta temperatura (Capela et al., 2022; Siqueira et al, 2013).

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que os grits do processo Kraft apresentam características físico-químicas compatíveis com a literatura, reforçando seu potencial para valorização como matéria-prima cerâmica alternativa.

O teor de umidade (11,05%) situou-se dentro da faixa observada em plantas industriais (7% a 24%), indicando variação operacional, mas sem limitar o processamento do material. Já a perda ao fogo (37,41%) manteve-se coerente com os valores da literatura (29,08% a 41,38%), sendo associada à descarbonatação da calcita ($CaCO_3$) e confirmando o elevado teor desse mineral no resíduo.

Esses valores concordam com estudos anteriores sobre a viabilidade do reaproveitamento do material em cerâmicas (Siqueira e Holanda, 2013; Saeli *et al.*, 2019). Em etapas futuras, a caracterização dos grits será aprofundada (composição química e granulometria) para consolidar sua aplicação técnica.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a Fapemig, financiadora de bolsa do projeto, e a Daniela, técnica do Labsan, onde foram realizados os experiemtos.

NOMENCLATURA

Loi: índice de perda ao fogo [%]

REFERÊNCIAS

CAPELA, Marinélia N.; VILARINHO, Inês S.; VIEIRA, Inês; TARELHO, Luís A. C.; SEABRA, Maria P.; LABRINCHA, João A. Valorization of Kraft Pulp and Paper Mill Slaker Grits and Biomass Fly Ash as Fillers in a Commercial Screed Mortar Formulation. **Molecules**, v. 27, n. 23, p. 8613, 6 dez. 2022.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório anual 2025.** São Paulo: IBÁ, 2025. Disponível em: https://iba.org/wp-content/uploads/2025/10/relatorioAnual2025.pdf. Acesso em: 18 fev. 2026.

KINNARINEN, Teemu; GOLMAEI, Mohammad; JERNSTRÖM, Eeva; HÄKKINEN, Antti. Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, p. 953–964, 2016.

MARTINS, F *et al.* Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 610–617, 17 ago. 2007.

QUEM SÃO as maiores produtoras de papel e celulose no Brasil. **Estadão**, São Paulo, dia mês. ano. Disponível em: https://www.estadao.com.br/economia/negocios/quem-sao-as-maiores-produtoras-de-papel-e-celulose-no-brasil-nprei/. Acesso em: 20 ago. 2026.

QUINA, Margarida J.; PINHEIRO, Carolina T. Inorganic Waste Generated in Kraft Pulp Mills: The Transition from Landfill to Industrial Applications. **Applied Sciences**, v. 10, n. 7, p. 2317, 28 mar. 2020.

RIBEIRO DOS SANTOS, Verônica *et al.* Green liquor dregs and slaker grits residues characterization of a pulp and paper mill for future application on ceramic products. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, p. 118220, dez. 2019.

SAELI, Manfredi *et al.* Innovative Recycling of Lime Slaker Grits from Paper-Pulp Industry Reused as Aggregate in Ambient Cured Biomass Fly Ash-Based Geopolymers for Sustainable Construction Material. **Sustainability**, v. 11, n. 12, p. 3481, 25 jun. 2019.

SIQUEIRA, F. B.; HOLANDA, J. N. F. Reuse of grits waste for the production of soil–cement bricks. **Journal of Environmental Management**, v. 131, p. 1–6, 15 dez. 2013.

SRIVASTAVA, S. *et al.* Utilization of calcite-rich Green Liquor Dregs (GLD) by-products from pulp and paper industry: cement clinker production and life cycle analysis. **Case Studies in Construction Materials**, v. 20, p. e02870, 1 jul. 2024.

ESTUDO DE RETENÇÃO DE CO_2 EM MEIO AQUOSO EM UM MÓDULO EXPERIMENTAL DESCONTÍNUO COM RECIRCULAÇÃO

[1]Lígia V. R. Salomão, [2]Pedro H. P. da Silva, [3]Alexandro da S. Alves, [4]Luiz H. Dall'Antonia, [5]Marcos de Souza

[1,2] Discente do curso de graduação em Engenharia Química da UEM
[3] Discente do curso de Pós-graduação em Engenharia Química da UEM
[4] Professor do Departamento de Química da UEL
[5] Professor do Departamento de Engenharia Química da UEM

[1-3,5] Universidade Estadual de Maringá – Av. Colombo, 5790 – Zona 7, Maringá – PR, CEP 87020-900.
[4] Universidade Estadual de Londrina – Rodovia Celso Garcia Cid (PR-445), km 380 – Campus Universitário, Londrina – PR, CEP 86057-970.

e-mail: alexandrosa@ufam.edu.br ; msouza2@uem.br

RESUMO. A emissão de dióxido de carbono (CO_2) configura um problema ambiental global, visto que o aumento acelerado desse gás na atmosfera e na biota aquática motiva a mobilização da comunidade científica, atuando no alerta a líderes mundiais e no desenvolvimento de tecnologias mitigadoras. Este trabalho tem como proposta otimizar a disponibilidade de CO_2 aquoso em solução de carbonato, utilizando um módulo experimental com recirculação da solução suporte. Para isso, foram realizados estudos da dinâmica do fluido no sistema e a capacidade de retenção de CO_2 no eletrólito suporte por meio de planejamento experimental fatorial 2^3, além da variação do pH em função do tempo de saturação sob as melhores condições experimentais testadas. O Ensaio 8 apresentou comportamento mais eficiente maximizando a disponibilidade do CO_2 livre em solução, tudo devido ao efeito sinérgico entre a concentração do carbonato e a vazão de alimentação. Durante estudo de pH, foi obtida uma equação de regressão linear de primeira ordem que possibilitou determinar o tempo necessário para atingir um pH específico. Essa dinâmica superou barreiras de transferência de massa reportadas em sistemas convencionais de bancada.

Palavras-Chave: tecnologia verde, fotoconversão, solubilidade do CO_2, dióxido de carbono, reciclagem do CO_2.

INTRODUÇÃO

O aumento da presença de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, intensificado desde a revolução Industrial, segue como pauta central em diversos fóruns internacionais de discussões sobre mudanças climáticas no planeta, isso porque sua alta emissão afeta diretamente o equilíbrio dos padrões climáticos e dos biomas, provocando danos ambientais e socioeconômicos (IPCC, 2023).

De acordo com Ye *et al*. (2021) e relatórios atualizados da Agência Internacional de Energia (IEA, 2025), a queima de combustíveis fósseis ainda sustenta a base do sistema energético global, respondendo por cerca de 80% a 87% da demanda total. Com a contínua expansão demográfica e crescimento acelerado dos setores petroquímico, transportes e *data centers*, a demanda global por energia mantém uma trajetória de elevação expressiva. Como consequência do alto consumo energético, as emissões globais de CO_2 continuam em ascensão, superando 38,4 bilhões de toneladas ao ano e intensificando o acúmulo de carbono inorgânico na atmosfera (IEA, 2025).

O Brasil apresentou um aumento de ~19% nas emissões de CO_2, entre 2008-2018, valor superior à média mundial de ~17%, com grande proporção relacionada ao consumo de energias não renováveis (Silva *et al*., 2021). Como medida para minimizar o aumento desse gás de efeito estufa (GEE) na atmosfera, as tecnologias para captura e utilização de dióxido de carbono (em inglês *Carbon Capture and Utilization – CCU*) surgem como alternativas (Sousa, 2019).

Para Sousa (2019), as tecnologias de CCU não apenas reduzem as despesas associadas ao transporte e armazenamento inerentes ao processo de captura e sequestro de CO_2 (em inglês *Carbon Capture and Storage – CCS*), mas também transformam o que é resíduo em fontes de rendimento, como a conversão do dióxido de carbono em produtos de interesse econômico (Silva *et al*., 2021). Para tanto, o uso de técnicas que envolvem os princípios da fotossíntese artificial têm ganhado destaque nos estudos científicos com essa problemática.

As referidas reações fotossintéticas consistem na adsorção do dióxido de carbono, com consequente ativação da molécula, na captação de energia luminosa,

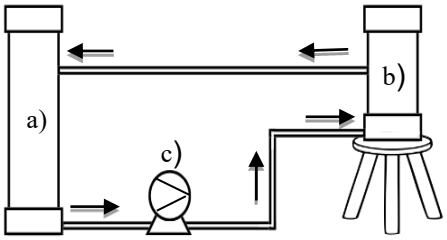
na geração e separação de cargas. Esse mecanismo viabiliza a conversão do gás em compostos carbonáceos do tipo C_1, C_2 e C_3 por meio de diferentes rotas catalíticas (Handoko *et al.*, 2013; Brito *et al.*, 2022). Isso porque a via de formação e a seletividade do produto final dependem de múltiplos parâmetros operacionais, cujas proporções variam em função do pH, eletrólito suporte, concentração de CO_2 solúvel, entre outras variáveis (Brito *et al.*, 2014; Brito *et al.*, 2015).

Desse modo, este trabalho tem como objetivo otimizar a capacidade de retenção de CO_2 em solução carbonatada, utilizando um módulo experimental análogo a uma célula do tipo H para futuros ensaios de fotoconversão do dióxido de carbono.

METODOLOGIA

O estudo foi conduzido em um fotorreator descontínuo sob sistema de recirculação de solução, proposto para fotoconversão do dióxido de carbono. O equipamento é composto por dois compartimentos cilíndricos com diâmetro de 7,50 cm cada e volume útil total de 900 mL, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática do fotorreator: (a) compartimento para alimentação do CO_2; (b) câmara de fotorreação; (c) bomba peristáltica.



Fonte: O autor (2024).

Inicialmente, foram realizados ensaios com o emprego de um traçador colorimétrico para avaliar o comportamento fluidodinâmico do eletrólito suporte, sob diferentes vazões de recirculação, na entrada de cada compartimento.

Estudo fatorial da capacidade de retenção de CO_2 na solução suporte de carbonato de sódio.

Nesta etapa, foi estabelecido um planejamento experimental fatorial 2^3 para avaliar três fatores do processo: vazão de recirculação da solução de Na_2CO_3 no módulo (mililitros por minuto, $mL.min^{-1}$), concentração da solução de Na_2CO_3 (quantidade de matéria por litro, $mol.L^{-1}$) e vazão da alimentação de CO_2 (mililitros por minuto, $mL.min^{-1}$). Cada um dos fatores foi investigado em 2 níveis (-1 e +1), com triplicata no ponto central.

A matriz do planejamento fatorial para este experimento está apresentada na Tabela 1 com as variáveis adimensionais, na qual a ordem de execução dos ensaios foi definida aleatoriamente por meio de um software adequado (Barros Neto *et al*., 2001).

Tabela 1 – Planejamento experimental fatorial 2^3 para o estudo de retenção do CO_2.

Ensaios	Vazão do Módulo	$[Na_2CO_3]$	Vazão de CO_2
1	60 (-1)	0,1 (-1)	60 (-1)
2	240 (+1)	0,1 (-1)	60 (-1)
3	60 (-1)	0,2 (+1)	60 (-1)
4	240 (+1)	0,2 (+1)	60 (-1)
5	60 (-1)	0,1 (-1)	120 (+1)
6	240 (+1)	0,1 (-1)	120 (+1)
7	60 (-1)	0,2 (+1)	120 (+1)
8	240 (+1)	0,2 (+1)	120 (+1)
9	160 (0)	0,15 (0)	90 (0)
10	160 (0)	0,15 (0)	90 (0)
11	160 (0)	0,15 (0)	90 (0)

Fonte: O autor (2025).

Para cada ensaio, a concentração de dióxido de carbono livre foi quantificada no início e após 30 min de saturação. As alíquotas foram diluídas na proporção de 1:10 e submetidas à titulação potenciométrica, seguindo o procedimento para "*Carbon Dioxide and Forms of Alkalinity*" descrito no "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*".

Esse método estabelece a relação entre a formação de íons bicarbonato, íons carbonato, a alcalinidade total e a presença de CO_2 solúvel. Com isso, a titulação viabiliza a quantificação do gás em solução a partir da identificação das espécies químicas constituintes que exercem influência direta sobre a alcalinidade do sistema, tais como carbonatos e bicarbonatos.

Análise da variação do pH e concentração de CO_2 livre em função do tempo de saturação.

Sob as melhores condições experimentais testadas para operação, a concentração de CO_2 livre na solução suporte de Na_2CO_3 0,2 $mol.L^{-1}$ foi quantificada ao longo da etapa de saturação. Para isso, as alíquotas foram coletadas com 0, 10, 20, 30, 45 e 60 min, as quais todas as amostras foram submetidas à determinação dos teores de carbono inorgânico por meio de um Analisador de Carbono Orgânico Total (COT).

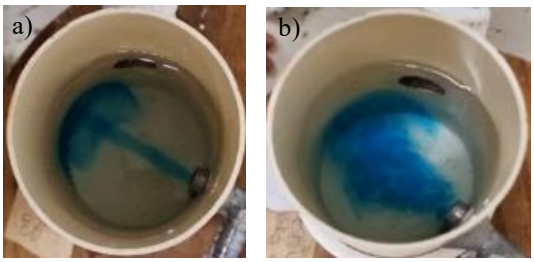
Para a quantificação de carbono inorgânico, a amostra injetada foi submetida a reação com ácido clorídrico (HCl) na concentração de 2,0 $mol.L^{-1}$, convertendo todo o carbono inorgânico em CO_2 gasoso para posterior detecção, após filtração e ajuste do pH na

faixa de 2,0 a 3,0. A solução padrão de Na_2CO_3 para carbono inorgânico foi armazenada adequadamente e posteriormente diluída para a construção da curva analítica (Brito, 2013).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios fluidodinâmicos viabilizaram a otimização do posicionamento de um fotoeletrodo para aplicação em processos de fotoconversão. O arranjo mais adequado pode maximizar o tempo de residência do CO_2 na superfície catalítica, o que favorece a ocorrência de colisões efetivas e melhora a dispersão do fluxo de entrada em torno da placa de trabalho. Como ilustrado na Figura 2, essa otimização em função do escoamento reduz a espessura da camada limite sobre o fotoeletrodo, o que minimiza a resistência física para o gás chegar até o catalisador, elevando a eficiência global da reação (Chaudhry, 2025).

Figura 2 – Dinâmica do fluido sob vazão de (a) 240 $mL.min^{-1}$ e (b) 60 $mL.min^{-1}$.



Fonte: O autor (2024).

Na Tabela 2 estão apresentadas as condições operacionais que favoreceram a retenção de dióxido de carbono após saturação. Dentre os experimentos realizados, o Ensaio 8 apresentou o comportamento mais eficiente maximizando a solubilização do gás, esse resultado foi obtido sob os valores máximos de todos os parâmetros investigados: vazão de recirculação no módulo de 240 $mL{\cdot}min^{-1}$, concentração molar de Na_2CO_3 de 0,2 $mol{\cdot}L^{-1}$ e vazão de alimentação de CO_2 de 120 $mL{\cdot}min^{-1}$. Sob essas condições de operação, os teores de CO_2 total e livre atingiram 63,367 $g{\cdot}L^{-1}$ e 251,40 $mg{\cdot}L^{-1}$, respectivamente, valores do gás significativamente maiores que os encontrados em investigações prévias operadas sem monitoramento de vazão e pressão. O Ensaio 7 apresentou o maior valor absoluto de CO_2 total 93,636 $g{\cdot}L^{-1}$, contudo, as condições estabelecidas no Ensaio 8 mostram-se estrategicamente superiores para o propósito deste estudo, uma vez que a maior disponibilidade de CO_2 livre em solução viabiliza um cenário cinético mais favorável para a etapa de fotoconversão.

A eficiência do módulo experimental e do arranjo fluidodinâmico torna-se mais evidente ao comparar com os dados obtidos por Brito (2013) sob a perspectiva do ganho de escala (*scale-up*). Em seu estudo, utilizando um fotorreator de compartimento único com volume útil de 150 mL sob agitação magnética e solução carbonatada de 0,3 $mol.L^{-1}$, a autora obteve uma concentração máxima de 200 $mg.L^{-1}$ de CO_2 solúvel. Geralmente, em processos de transferência de massa gás-líquido, quanto maior o volume de líquido, mais difícil é manter uma saturação elevada devido ao aumento da resistência ao transporte de matéria na fase líquida (Kadic e Heindel, 2014). Em contrapartida, operando sob pressão atmosférica, com um volume de solução seis vezes maior e uma concentração menor de eletrólito, o módulo experimental superou essas limitações físicas de escala. O sistema atingiu uma concentração de 251,40 $mg.L^{-1}$ de CO_2 livre, mediante o acoplamento do sistema de recirculação e otimização das vazões, promovendo um efeito de supersaturação que estabilizou o gás. Essa configuração elimina a necessidade de infraestruturas de pressurização e

Tabela 2 – Dados de saturação do dióxido de carbono na solução suporte de carbonato de sódio a 19ºC.

Ensaios	Vazão do Módulo ($mL.min^{-1}$)	Concentração de Na_2CO_3 ($mol.L^{-1}$)	Vazão de CO_2 ($mL.min^{-1}$)	CO_2 Total ($g.L^{-1}$)	CO_2 Livre ($mg.L^{-1}$)
1	60 (-1)	0,1 (-1)	60 (-1)	21,398	4,2370
2	240 (+1)	0,1 (-1)	60 (-1)	28,775	10,376
3	60 (-1)	0,2 (+1)	60 (-1)	24,142	1,9580
4	240 (+1)	0,2 (+1)	60 (-1)	26,798	13,998
5	60 (-1)	0,1 (-1)	120 (+1)	8,2531	0,7626
6	240 (+1)	0,1 (-1)	120 (+1)	28,892	7,1460
7	60 (-1)	0,2 (+1)	120 (+1)	93,636	169,03
8	240 (+1)	0,2 (+1)	120 (+1)	63,367	251,40
9	160 (0)	0,15 (0)	90 (0)	41,992	48,458
10	160 (0)	0,15 (0)	90 (0)	39,897	46,581
11	160 (0)	0,15 (0)	90 (0)	40,153	47,264

Fonte: O autor (2025).

maximiza a fração da espécie química termodinamicamente mais propensa à fotoconversão na superfície do catalisador.

Para avaliar e validar quantitativamente o impacto das variáveis operacionais sobre a disponibilidade ativa do gás apresentada na Tabela 2, foi realizada a análise estatística dos efeitos principais e do erro experimental intrínseco ao processo. A análise tem como base as três réplicas do ponto central (Ensaios 9, 10 e 11), operadas sob vazão de recirculação de 160 mL.min^{-1}, concentração de eletrólito de 0,15 mol.L^{-1} e vazão de gás de 90 mL.min^{-1}. Para a resposta de CO_2 livre, foi obtido um teor médio de 47,434 mg.L^{-1} com desvio padrão amostral de 0,950 mg.L^{-1}, resultando em uma variância de erro puro igual a 0,9025 associada a dois graus de liberdade. Essa baixa dispersão residual confirma a estabilidade operativa do módulo experimental e a precisão do controle de vazão. Com o erro puro, foi estipulado o erro padrão dos efeitos em 0,6718, definindo o valor crítico do teste *t* de Student em $t_{crítico} = 4{,}303$ ($p < 0{,}05$). Esse rigor estatístico permite isolar com segurança os ruídos aleatórios do sistema daqueles efeitos induzidos pelas variáveis operacionais controladas.

A avaliação das réplicas no ponto central também revelou uma elevada precisão operativa para o protótipo experimental, com um Coeficiente de Variação (CV%) de apenas 2,00% para resposta de CO_2 livre. Na engenharia de reatores e sistemas fluidodinâmicos multifásicos de bancada, valores de CV% inferiores a 5% indicam alta reprodutibilidade experimental (Al Alam *et al.*, 2026). Quando esse desvio padrão residual é confrontado com a amplitude total da janela experimental (0,7626 mg.L^{-1} a 251,40 mg.L^{-1}), fica constatado que o ruído inerente ao ambiente laboratorial é desprezível frente às variações induzidas no sistema. Essa estabilidade confirma que os picos de supersaturação quantificados derivam diretamente do controle rigoroso das variáveis operacionais e arranjo geométrico implementado ao reator, eliminando ruídos experimentais que pudessem mascarar a significância estatística do planejamento.

Pelo que está disposto na Tabela 3, todos os fatores isolados exerceram impactos positivos e estatisticamente significativos sobre a solubilização do gás. A concentração do eletrólito (X_2) apresentou maior impacto individual, exibindo um efeito estimado de +103,466 mg.L^{-1} ($t_{calc} = 154{,}021$). Esse comportamento confirma que a transição para o nível máximo (0,2 mol.L^{-1}) eleva a capacidade de solubilização termodinâmica do gás no meio aquoso, sem desencadear o fenômeno de *salting-out* na janela experimental avaliada. O fator vazão de CO_2 (X_3) exibiu uma influência positiva semelhante de +99,442 mg.L^{-1} ($t_{calc} = 148{,}031$), evidenciando que a elevação do fluxo gasoso injetado incrementa de modo direto a pressão parcial local e a força motriz para dissolução física do soluto. Embora a vazão de recirculação do módulo (X_1) tenha apresentado o menor efeito principal isolado, computando +26,733 mg.L^{-1} ($t_{calc} = 39{,}795$), sua contribuição hidrodinâmica foi estatisticamente validada, comprovando o benefício de operar com fluxo acelerado.

A caracterização fluidodinâmica do fotorreator demanda a avaliação das interações de segunda ordem, cujos resultados confirmaram o comportamento de operação fortemente acoplado. Dentre os resultados, a interação entre a concentração do eletrólito e a vazão de CO_2 (X_2X_3) manifestou um expressivo efeito sinérgico de +102,795 mg.L^{-1} ($t_{calc} = 153{,}021$), magnitude semelhante aos seus respectivos efeitos isolados. Esse acoplamento estatístico demonstra que a maximização da captação de carbono inorgânico e taxa de alimentação do gás dependem mutuamente de sua concomitância operacional, sendo catalisados pelo regime de cisalhamento de bolhas promovido pelas interações cinéticas da vazão de recirculação (X_1X_2 = +20,472 mg.L^{-1} e X_1X_3 = +17,644 mg.L^{-1}). Essa sinergia multifatorial justifica o desempenho superior do Ensaio 8, no qual a convergência de todas as variáveis em seus limites superiores reduziu com máxima eficiência as resistências difusivas do filme líquido, resultando em um estado de supersaturação de 251,40 mg.L^{-1} de CO_2 livre.

A cinética de dissolução do dióxido de carbono, sob as melhores condições operacionais testadas no Ensaio 8 e temperatura reduzida a 12 °C, evidenciou um comportamento bifásico altamente eficiente na transferência de massa. Como apresentado na Figura 3, a

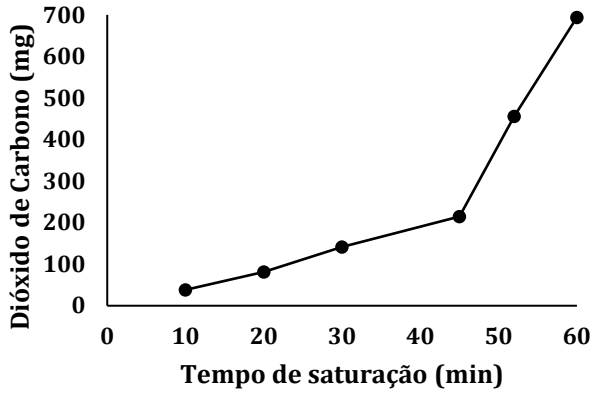
Tabela 3 – Efeitos individuais e interações multifatoriais para a saturação de CO_2 livre.

Fator / Interação Operacional	Efeito Estimado (mg.L^{-1})	Erro Padrão	Valor de *t* Calculado	*p*-valor	Significância (95%)
(X_1) Vazão de Recirculação	+26,733	0,6718	39,795	0,00063	Sim
(X_2) Concentração do Eletrólito	+103,466	0,6718	154,021	0,00004	Sim
(X_3) Vazão de CO_2	+99,442	0,6718	148,031	0,00005	Sim
(X_1X_2) Interação Hidrodinâmica	+20,472	0,6718	30,475	0,00108	Sim
(X_1X_3) Interação de Fluxo	+17,644	0,6718	26,264	0,00145	Sim
(X_2X_3) Interação de Química-Massa	+102,795	0,6718	153,021	0,00004	Sim

Fonte: O autor (2026).

retenção de CO_2 livre expressa em massa total (mg), monitorada via carbono orgânico total (COT), exibiu um perfil de crescimento em duas etapas distintas ao longo do tempo.

Figura 3 – Perfil cinético do acúmulo mássico de CO_2 livre a 12 °C sob condições operacionais do Ensaio 8.

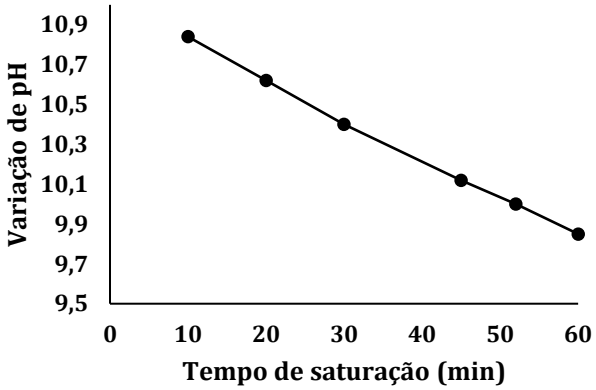


Fonte: O autor (2026).

Nos primeiros 45 minutos de borbulhamento contínuo, pode ser observada uma taxa de absorção linear e moderada, que elevou a massa de gás dissolvido de 32,8 mg para 213,2 mg. No entanto, a partir deste ponto crítico, ocorre uma inflexão acentuada na curva cinética, disparando o acúmulo de CO_2 livre até atingir a marca de 690,4 mg aos 60 minutos. Esse comportamento indica o estabelecimento de um estado de supersaturação forçada na fase aquosa, impulsionado pelo acoplamento hidrodinâmico do sistema de recirculação e favorecido termodinamicamente pelo decréscimo da temperatura para 12 °C, o qual eleva a constante de solubilidade da Lei de Henry e retarda a dessorção gasosa molecular (Smith *et al.*, 2018).

Na Figura 4, pode ser observado que a variação do pH em função do tempo de saturação exibiu um decaimento linear rigoroso, ajustado por uma equação de regressão de primeira ordem (y = -0,0197x + 11,016) com um coeficiente de determinação elevado (R^2 = 0,998). O pH inicial do eletrólito com concentração molar de Na_2CO_3 (0,2 mol.L^{-1}), situado em torno de 10,85 aos 10 minutos devido à hidrólise alcalina do íon carbonato, decresceu de forma constante até atingir o valor de 9,85 ao final de 60 minutos de borbulhamento. Essa redução linear contínua do pH atesta a progressiva acidificação do meio promovida pela hidratação do CO_2 molecular gasoso ($CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)}$) e sua subsequente conversão a ácido carbônico não dissociado (H_2CO_3), cuja primeira constante de ionização (pK_{a1}) desloca prótons para a solução, consumindo a alcalinidade original do sistema (Skoog *et al.*, 2014).

Figura 4 – Curva de decaimento do pH ao longo da saturação de CO_2 livre a 12 °C.



Fonte: O autor (2026).

Com base na equação de regressão, foi determinado que o tempo necessário para o meio reacional atingir o pH 10,0 é de 51 minutos e 34 segundos, parâmetro adotado para os ensaios de aplicações posteriores. A fixação do pH em 10,0 é estrategicamente justificada do ponto de vista do equilíbrio químico, pois representa a janela termodinâmica ideal onde coexistem a máxima densidade de estocagem de carbono inorgânico total e o início da estabilização da espécie molecular livre em fase aquosa (Brito, 2013). Esse controle rigoroso estabelece uma base padronizada e reprodutível para as etapas subsequentes do processo.

A correlação entre o decaimento linear do pH e a inflexão abrupta no perfil de acúmulo mássico após os 45 minutos revela a transição dos equilíbrios químicos na solução carbonatada. Até o limiar de 45 minutos, correspondente a um pH de aproximadamente 10,13, a maior parte do dióxido de carbono absorvido reage quimicamente com os íons CO_3^{2-} e moléculas de água para formar espécies iônicas de bicarbonato (HCO_3^-), justificando os teores moderados de carbono livre quantificados via Carbono Orgânico Total (COT) (Stumm e Morgan, 2012). Contudo, à medida que o pH declina em direção ao valor de 10,0, a capacidade de tamponamento do sistema carbonato/bicarbonato atinge um ponto de transição termodinâmica. Sob pH menor que 10,0, a reação de conversão química no equilíbrio desacelera e o CO_2 injetado passa a se acumular predominantemente na sua forma molecular livre ($CO_{2(aq)}$), desencadeando o perfil exponencial de supersaturação mecânica observado no terço final do gráfico cinético (Song e Rochelle, 2016; Najarnezhadmashhadi *et al.*, 2025).

CONCLUSÃO

A aplicação do planejamento fatorial com uso do módulo experimental, sob pressão atmosférica, permitiu superar barreiras de transferência de massa gás-líquido comumente reportadas em sistemas convencionais de bancada. A otimização hidrodinâmica e química conduzida viabilizou um estado de supersaturação, atingindo 251,40 $mg.L^{-1}$ de CO_2 livre na fase aquosa. Esse arranjo fluidodinâmico mitigou restrições físicas associadas ao ganho de escala, eliminando a necessidade de infraestruturas dispendiosas de pressurização mecânica. No monitoramento da variação de pH a 12ºC houve um decaimento linear rigoroso em função do tempo de saturação. A modelagem matemática por regressão de primeira ordem ($y = -0,0197x + 11,016$; $R^2 = 0,998$) se estabeleceu como uma ferramenta preditiva, determinando o tempo necessário para o meio reacional atingir um valor específico de pH. Portanto, o protótipo e a metodologia desenvolvidos demonstraram robustez instrumental e reprodutibilidade estatística, assegurando uma base padronizada e viabilidade técnica para o avanço de aplicações catalíticas.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio das agências de fomento. Os autores expressam seus sinceros agradecimentos à Fundação Araucária, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM - Edital Nº. 012/2021, POSGFE) pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

AL ALAM, M. F.; LAZIZ, A. M.; LAU, K. K.; NAWAZ, M.; ABIDIN, M. Z. Z.; ARIYANTO, T.; DENECKE, J. Volume of Fluid Modeling of CO_2-Water Slug Flow in Circular T-junction Microchannel Reactor. International Journal of Technology, v. 17, n. 3, p. 1129-1146, 2026.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20ºed. Washington, DC: APHA,1998.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I., BRUNS, R. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria – Campinas, SP : Editora da Unicamp, 2001.

BRITO, J. F. de. Estudo da redução fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de CO_2 em meio aquoso sobre Cu/Cu_2O, TiO_2/Pt, $CuNbO_3$-CuO e $Cu_{0,85}Zn_{0,15}Nb_2O_6$ como catalisadores para formação de metanol. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

BRITO, J. F. de; LORENCETTE, S.; FREITAS, R. C. de; FAUSTINO, L. A.; PATROCÍNIO, A. O. T. Advances in photoelectroreduction of CO_2 to hydrocarbons fuels: Contributions of functional materials. Journal of CO_2 Utilization, v. 55, p. 101810, 2022.

BRITO, J. F. de; SILVA, A. A. da; CAVALHEIRO, A. J.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of the Parameters Affecting the Photoelectrocatalytic Reduction of CO_2 to CH_3OH at Cu/Cu_2O Electrode. International Journal of Electrochemical Science, v. 9, n. 11, p. 5961-5973, 2014.

CHAUDHRY, M. A. Bioreactor Scale-Up: Dissolved CO_2 and its Impact on Cell Culture Systems. BioProcess International, v. 23, n. 6, p. 12-18, 2025.

HANDOKO, A., LI, K., TANG, J. Recent progress in artificial photosynthesis: CO_2 photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system. Current Opinion in Chemical Engineering, v. 2, p. 200-206, 2013.

IEA. International Energy Agency. Global Energy Review 2026: CO_2 emissions and energy demand analysis. Paris: IEA, 2026. Disponível em: https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2026. Acesso em: 28 ago. 2026.

IPCC. Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva: IPCC, 2023. 186 p.

KADIC, E.; HEINDEL, T. J. An Introduction to Bioreactor Hydrodynamics and Gas-Liquid Mass Transfer. 1. ed. Ames: John Wiley & Sons, 2014. 328 p.

NAJARNEZHADMASHHADI, A.; DAS NEVES, N.; TOALA ESCOBAR, K. Y.; HÄGGMARK, C.; KARLSSON, D.; FRANZÉN, P.; DUWIG, C.; KUSAR, H. Enhancing CO_2 capture efficiency in a lab-scale spray tower: An experimental study on flow configurations using potassium carbonate. Chemical Engineering Research and Design, v. 204, p. 45-54, 2025.

SILVA, A. A. da; ZANONI, M. V. B. Photoelectrochemical reduction of CO_2 on Cu/Cu_2O films: Product distribution and pH effects. Chemical

Engineering Journal, v. 264, p. 302–309, 2015.

SILVA, G. T. S. T. da; LOPES, O. F.; DIAS, E. H.; TORRES, J. A.; NOGUEIRA, A. E.; FAUSTINO, L. A.; PRADO, F. S.; PATROCÍNIO, A. O. T.; RIBEIRO, C. Redução de CO_2 em hidrocarbonetos e oxigenados: fundamentos, estratégias e desafios. Química Nova, v. 44, n. 8, p. 963-981, 2021.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014. 1045 p.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. 712 p.

SONG, D.; ROCHELLE, G. T. Reaction kinetics of carbon dioxide absorption into aqueous potassium carbonate. Chemical Engineering Science, v. 155, p. 32-41, 2016.

SOUSA, M. M. Redução Eletroquímica do Dióxido de Carbono. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2019.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2012. 1040 p.

YE, K.; GUO, L.; MA, J. A review on electrochemical synthesized copper-based catalysts for electrochemical reduction of CO_2 to C_{2+} products. Chemical Engineering Journal, v. 414, e128825, 2021.

MEMBRANAS DE FIBRAS CERÂMICAS OCAS MODIFICADAS COM TiO_2 PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE RESÍDUOS TÊXTEIS

[1]Juliana Gonçalves Simão Belizário, [2]Miria Hespanhol M. Reis e [3]Antonio Otavio T. Patrocinio

[1] Discente do curso de Engenharia Química
[2] Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[3]Professor do Instituto de 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: juliana.simao@ufu.br

RESUMO. A indústria têxtil gera grandes volumes de efluentes contendo corantes, que apresentam elevada estabilidade e podem causar impactos ambientais. Nesse contexto, a fotocatálise heterogênea destaca-se como alternativa para a degradação desses contaminantes. Este trabalho teve como objetivo modificar fibras ocas cerâmicas de alumina com dióxido de titânio (TiO_2) e avaliar seu desempenho na degradação fotocatalítica de azul de metileno, escolhido como composto modelo. As fibras foram produzidas por inversão de fases e sinterização e modificadas pela deposição de TiO_2 assistida por vácuo. A caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura evidenciou a formação de uma camada de TiO_2 na superfície externa, com presença de fissuras e microfissuras. Nos ensaios fotocatalíticos, observou-se redução de 15% da razão A/A_0 ao longo do tempo, evidenciando uma maior degradação do corante na presença da fibra modificada. Os resultados indicam potencial de aplicação no tratamento de efluentes têxteis, sendo necessária a otimização das condições de deposição e operação.

Palavras-Chave: complexos, fotocatálise, remediação ambiental, membranas.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil gera grandes volumes de resíduos, constituindo uma crise ambiental por causa do aumento do desperdício pós-consumo e enfrenta desafios relacionados ao seu modelo linear de produção e descarte. Esses resíduos apresentam composição diversificada, com diferentes fibras, corantes e acabamentos químicos, o que dificulta seu tratamento e reciclagem (Barbieiro, 2026).

Essa indústria gera 54% das águas residuais contaminadas com corantes, seguida pelas indústrias de tingimento, papel e celulose, tintas e couro e fabricação de corantes (De Gisi *et al.*, 2016). Nesse contexto, é necessário o desenvolvimento de estratégias que reduzam os impactos ambientais.

Os corantes presentes em efluentes têxteis apresentam elevada estabilidade aos processos naturais de degradação devido às suas estruturas aromáticas, tornando necessária a aplicação de técnicas específicas para sua remoção. Nesse sentido, os Processos Oxidativos Avançados (POA) destacam-se como alternativas promissoras para a degradação de compostos poluentes em águas residuais, podendo promover a mineralização dos contaminantes (Ferreira, 2022).

Entre esses processos, a fotocatálise heterogênea apresenta grande potencial devido à sua eficiência na degradação de poluentes e à possibilidade de utilização de diferentes fontes de radiação. Dessa forma, a aplicação da fotocatálise heterogênea associada à imobilização de materiais fotocatalíticos em membranas constitui uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes contendo corantes, favorecendo também a recuperação e o reúso do catalisador (Ferreira, 2022).

As membranas cerâmicas apresentam grande potencial para o tratamento de efluentes devido à sua elevada estabilidade térmica, química e mecânica, além da possibilidade de reutilização (Zhang *et al.*, 2014). A inversão de fases é um método amplamente utilizado na sua produção por permitir diferentes morfologias, enquanto a configuração de fibra oca se destaca pela maior área superficial por volume e, consequentemente, maior produtividade (Ferreira, 2022).

Quando associadas a materiais funcionais, como o dióxido de titânio (TiO_2), podem atuar não apenas na separação, mas também na degradação de contaminantes por meio da fotocatálise. O TiO_2 destaca-se por sua estabilidade e elevada atividade fotocatalítica, gerando espécies oxidantes capazes de degradar compostos orgânicos sob irradiação. A imobilização do TiO_2 na

membrana apresenta ainda a vantagem de evitar a necessidade de uma etapa posterior de separação do fotocatalisador, reduzindo custos e simplificando o processo de tratamento (Zhang *et al*., 2014).

Diante desse cenário, este trabalho propõe a modificação de membranas de fibras cerâmicas ocas com impregnação TiO_2 para aplicação na degradação fotocatalítica de contaminantes associados a efluentes têxteis. A eficiência do material modificado é avaliada utilizando o azul de metileno como composto modelo, sob condições de irradiação, buscando verificar a influência da presença do TiO_2 na degradação do corante.

METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho compreende a fabricação de fibras ocas cerâmicas de alumina, seguida da modificação de sua superfície pela deposição de filmes de dióxido de titânio (TiO_2) assistida por vácuo. Posteriormente, as fibras modificadas são caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e, então, as membranas obtidas são utilizadas em ensaios de degradação de resíduos têxteis, visando avaliar seu desempenho fotocatalítico.

Fabricação das fibras ocas cerâmicas de alumina

A fabricação das fibras foi realizada seguindo o método descrito por Cardoso (2023) utilizando-se o método de inversão de fases seguido de sinterização. Inicialmente, foi realizada a dissolução de Polietersulfona (PEsf) no solvente Dimetilsulfóxido (DMSO) sob agitação magnética e nessa mistura foi adicionada aos poucos a alumina. A suspensão foi submetida à moagem por 48 h, adicionando-se posteriormente o polímero PVP, e seguiu para moagem por mais 24 h. Em seguida, conforme mostra a Figura 1, a massa cerâmica foi desgaseificada em um módulo com bomba à vácuo e extrudada por meio de uma bomba de seringa contendo duas seringas e uma fieira para formação das fibras ocas. Utilizou-se uma solução de DMSO e etanol como coagulante interno foi composto por 70% (m/m) de DMSO e 30% (m/m) de álcool etílico e a água foi utilizada como coagulante externo, processo realizado sem *air gap*. As fibras foram imersas em água por 24 h para a inversão de fases e, posteriormente, secas à temperatura ambiente, mantendo-se retas. A sinterização foi feita a 1400 °C, a fim de se obter melhor resistência mecânica.

Figura 1 – Esquema simplificado do processo de fabricação das fibras.



Fonte: Adaptado de Cardoso (2023).

Deposição do TiO_2

A deposição do TiO_2 foi realizada por sucção a vácuo, como mostra a Figura 2. Inicialmente, as membranas cerâmicas previamente sinterizadas foram cortadas em segmentos menores, com uma das extremidades vedada com fita veda-rosca e a outra conectada ao sistema de vácuo. Em seguida, as fibras foram imersas em uma suspensão de TiO_2 (20 g/L), previamente dispersa em banho ultrassônico por 30 min, e submetidas a uma pressão de aproximadamente 50 mmHg durante 5 min. Após a deposição, as membranas foram secas à temperatura ambiente por cerca de 30 min e mantidas em estufa a 50 °C por 12 h para secagem completa. Esse procedimento promoveu a deposição do TiO_2 predominantemente na superfície externa das fibras, mas com pequena incorporação do material também na região interna da estrutura.

Figura 2 - Aparato para deposição do TiO_2.



Fonte: Autores (2026).

Caracterização das membranas com TiO_2

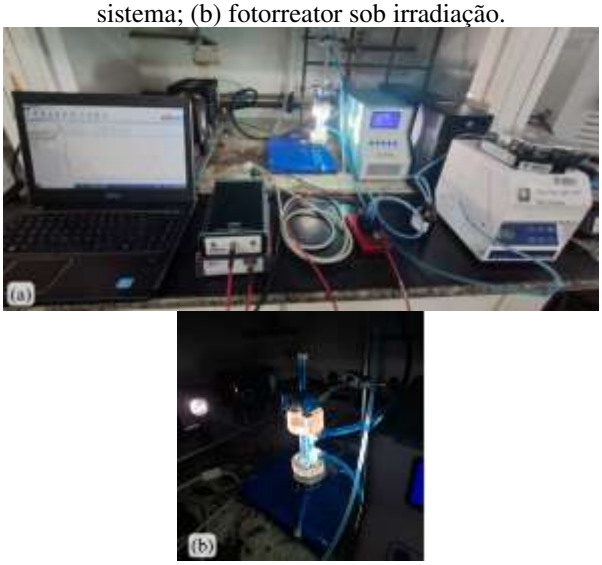
A caracterização morfológica da fibra oca de alumina foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**,** permitindo avaliar a morfologia e a superfície do material.

Ensaios de fotodegradação

Os ensaios de fotodegradação de soluções de azul de metileno, usado como modelo, foram realizados utilizando o aparato experimental mostrado na Figura 3. A solução foi bombeada ao fotorreator por meio de uma bomba peristáltica, operando a 5,7 rpm, que corresponde a uma vazão de 60 mL/min. A solução é direcionada ao reator contendo a fibra oca de alumina modificada com TiO_2 e, posteriormente, a uma cubeta de quartzo, na qual a absorbância é monitorada continuamente por meio de um espectrômetro UV-Vis por fibra ótica AVANTES.

Durante o ensaio, o software realizou a leitura da absorbância a cada 5 min, permitindo acompanhar a variação da concentração do azul de metileno ao longo do tempo. Inicialmente, o sistema foi operado com a fonte de luz desligada por cerca de 3h, a fim de promover a estabilização da absorbância após o período de adsorção inicial. Após essa etapa, a luz do simulador solar (UV-A e visível) foi acionada, dando início ao processo fotocatalítico, com potência aproximada de 100 mW cm^{-2}.

Figura 3 - Arranjo experimental: (a) visão geral do sistema; (b) fotorreator sob irradiação.



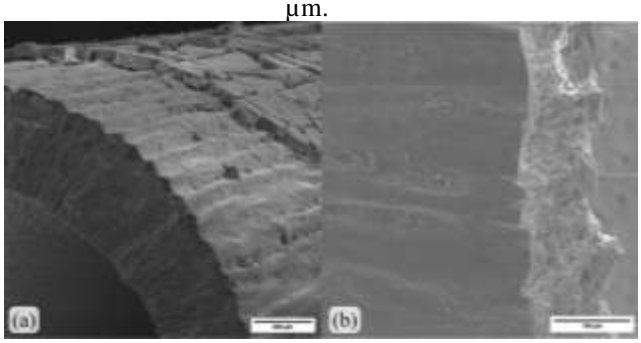
Fonte: Autores (2026).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens obtidas pelo MEV, Figura 4, evidenciam uma estrutura tubular e porosa**,** com poros distribuídos ao longo da fibra e uma superfície irregular e rugosa, características do suporte de alumina. Após a deposição do semicondutor, observa-se a formação de uma camada sobre a superfície externa**,** diferenciando-se da morfologia originalmente granular e porosa da alumina. Também são observadas fissuras e microfissuras ao longo do revestimento, indicando descontinuidades na camada depositada o que indica baixa flexibilidade, associada ao tratamento térmico realizado após a deposição ou à alta espessura do filme, o que aumenta a rigidez do material e o torna mais suscetível ao surgimento de tensões internas durante a secagem e sinterização. Na região interna, a estrutura porosa permanece visualmente preservada, sem uma deposição evidente de TiO_2.

Essa estrutura proporciona uma elevada área superficial disponível, favorecendo o contato do TiO_2 com os contaminantes e, consequentemente, sua aplicação em processos fotocatalíticos.

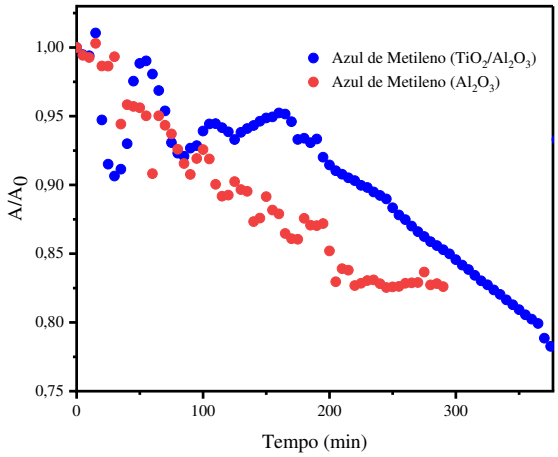
Figura 4 - Morfologia da fibra oca: (a) superfície externa com TiO_2 a 200 µm; (b) poros da fibra a 100 µm.



Fonte: Autores (2026).

A partir dos ensaios de degradação fotocatalítica, foi possível construir gráficos com a variação de absorbância da solução de azul de metileno ao longo do tempo. os resultados evidenciam que a membrana com TiO_2 é capaz de primeiramente adsorver o corante e, na presença de luz, promover a diminuição da absorbância de forma contínua no período avaliado.

Figura 5 – Degradação do azul de metileno em função do tempo.



Fonte: Autores (2026).

Na Figura 5, observa-se, inicialmente, uma redução da concentração do corante, associada ao processo de adsorção na membrana, seguida pela estabilização da absorbância. Esse comportamento é particularmente evidente na curva referente à membrana sem TiO_2 (curva vermelha), que apresenta estabilização em aproximadamente 200 min. Após esse período, com o acionamento da fonte de radiação, observa-se um decaimento contínuo da razão A/A_0, indicando a redução da concentração de azul de metileno em decorrência do processo fotocatalítico.

Comparativamente, a membrana sem TiO_2 apresenta uma redução inicial mais rápida da concentração do corante, porém atinge a estabilização em menor tempo, indicando uma maior contribuição do processo de adsorção e sua consequente saturação. Por outro lado, na presença de TiO_2, observa-se uma menor redução inicial associada à adsorção, justificada pela deposição do material sobre a superfície da membrana e à consequente obstrução de seus poros. Entretanto, após o acionamento da fonte de radiação, a presença do TiO_2 possibilita a manutenção da degradação do azul de metileno por meio da atividade fotocatalítica, evitando que a redução da concentração fique limitada à capacidade de adsorção da membrana e permitindo a continuidade do processo enquanto houver incidência de radiação.

Os resultados demonstram que o método apresenta potencial para a degradação fotocatalítica do azul de metileno, com redução da razão A/A_0 ao longo do tempo e influência positiva da presença de TiO_2. Entretanto, a eficiência do processo ainda pode ser aprimorada por meio da otimização das condições de deposição do fotocatalisador, buscando um revestimento mais uniforme, além do ajuste das condições operacionais do ensaio, como tempo de contato.

CONCLUSÃO

Os resultados demonstraram que a incorporação de TiO_2 à fibra oca de alumina possibilitou associar as características estruturais da membrana à atividade fotocatalítica. A análise por MEV confirmou a deposição predominante do TiO_2 na superfície externa, embora a presença de fissuras e microfissuras indique a necessidade de aprimoramento do revestimento.

Nos ensaios com azul de metileno, a membrana sem TiO_2 apresentou uma redução inicial mais acentuada, associada à adsorção, seguida de estabilização. Já a membrana modificada apresentou remoção mais gradual e contínua após a exposição à radiação, evidenciando a contribuição do TiO_2 para a degradação fotocatalítica. Dessa forma, a estratégia mostrou potencial para o tratamento de efluentes, sendo necessários estudos futuros para otimizar o revestimento e as condições de operação, visando aumentar a eficiência do processo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, CNPq e FINEP.

REFERÊNCIAS

BARBIERO, C.; CERVANTES, G.; MAZZI, A. Environmental impacts minimization of mixed textile waste recycling process through life cycle assessment. Waste Management, v. 219, art. 115555, 2026.

CARDOSO, A. M. J. M. Membranas compósitas de óxido de grafeno depositadas em fibras ocas cerâmicas para purificação de efluentes contaminados com fármacos. PPGEQ/Faculdade de Engenharia Química da UFU, Uberlândia-MG. (Dissertação de Mestrado), p.38, 2023.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. J. S. M.; TECHNOLOGIES. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. Sustainable Materials and Technologies, v. 9, n., p. 10-40, 2016. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002.

FERREIRA, E. P. Degradação fotocatalítica de azul de metileno utilizando pentóxido de nióbio em suspensão e em reator de membranas do tipo fibra oca. PPGEQ/Faculdade de Engenharia Química da UFU, Uberlândia-MG. (Tese de Doutorado), 2022.

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, 2019.

ZHANG, X.; WANG, D. K.; LOPEZ, D. R. S.; DINIZ DA COSTA, J. C. Fabrication of nanostructured TiO_2 hollow fiber photocatalytic membrane and application for wastewater treatment. Chemical Engineering Journal, v. 236, p. 314–322, 2014.

EIXO TEMÁTICO

Modelagem, Controle e Otimização

9 trabalhos publicados

ANÁLISE COMPARATIVA DE MÉTODOS DE CÁLCULO PARA PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS VIA DINÂMICA MOLECULAR

[1]João Vitor P. Souza, [2]Felipe B. Silva e [3]Lucienne L. Romanielo

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Mestrando em Engenharia Química
[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: joao.souza6@ufu.br

RESUMO. Este trabalho avalia diferentes métodos matemáticos no cálculo de propriedades termodinâmicas do propionato de butilamônio ([BuA][Pr]) via Dinâmica Molecular. Capacidade calorífica residual, expansão térmica e compressibilidade isotérmica foram calculadas por flutuações estatísticas e derivadas numéricas. Os métodos apresentaram resultados semelhantes para a compressibilidade e expansividade. Contudo, o cálculo por flutuações mostrou-se mais vantajoso por exigir apenas uma simulação, enquanto a derivada requer pelo menos três pontos (variando temperatura ou pressão). Na estimação da capacidade calorífica, considerou-se apenas a entalpia de átomos não ligados para evitar a superestimação gerada pelo uso da entalpia total. Sob essa condição, o método numérico subestimou os valores em relação à flutuação, evidenciando uma sensibilidade matemática distinta e reforçando a importância da escolha adequada do método na modelagem.

Palavras-Chave: flutuações estatísticas, derivada numérica, propionato de butilamônio.

INTRODUÇÃO

Os líquidos iônicos (LIs) têm se consolidado como uma classe promissora de solventes alternativos na indústria química e de processos. Caracterizados por serem sais orgânicos com ponto de fusão inferior a 100 °C, esses compostos apresentam propriedades físico-químicas singulares, como pressão de vapor praticamente nula, elevada estabilidade térmica e a capacidade de terem suas estruturas molecularmente ajustadas para aplicações específicas, como na captura e separação de gases (Cadena *et al*., 2004; Asensio-Delgado *et al*., 2020; Ye *et al*., 2024). Dentro deste vasto grupo, os líquidos iônicos próticos (LIPs) — como os sintetizados a partir do cátion butilamônio — destacam-se pela relativa simplicidade de síntese, menor custo e excelente potencial para aplicações em engenharia (Wei *et al*., 2018).

Para o projeto, dimensionamento e otimização de equipamentos industriais que operem com esses fluidos, o conhecimento preciso de suas propriedades termodinâmicas é indispensável. No entanto, a medição experimental de dados termofísicos em amplas faixas de temperatura e pressão muitas vezes esbarra em limitações técnicas e altos custos. Nesse cenário, a simulação computacional via Dinâmica Molecular (DM) emergiu como uma ferramenta poderosa e essencial, permitindo não apenas a predição de propriedades macroscópicas, mas também a compreensão das interações moleculares subjacentes (Tenney *et al*., 2014; Bartolomeu e Franco, 2020).

Mesmo com a evolução dos campos de força e dos algoritmos, calcular propriedades de segunda ordem — como a capacidade calorífica residual, o coeficiente de expansão térmica e a compressibilidade isotérmica — ainda é um desafio (Shah e Maginn, 2014). Na mecânica estatística, é possível obter essas propriedades olhando diretamente para as flutuações naturais (variância) da energia e do volume em uma única simulação. Outro caminho é usar a definição macroscópica clássica, aplicando métodos de diferenças finitas (derivada numérica) em vários estados do fluido. A questão é que a escolha entre esses dois métodos pode afetar a propagação de erros e a confiabilidade dos resultados.

Diante desta problemática, o presente trabalho tem como objetivo realizar uma análise comparativa entre o método das flutuações estatísticas e o método da derivação numérica para o cálculo de propriedades termodinâmicas do líquido iônico propionato de butilamônio ([BuA][Pr]). Através de simulações de Dinâmica Molecular no ensemble NPT, busca-se avaliar as disparidades entre os dois métodos de cálculo.

METODOLOGIA

Para avaliar o impacto dos dois métodos matemáticos no cálculo das propriedades termodinâmicas de líquidos iônicos via Dinâmica Molecular, o procedimento adotado estruturou-se em etapas rigorosas de simulação. Para assegurar uma boa precisão nos resultados, o sistema passou por um período de equilibração. Etapa essencial para garantir que os dados de médias e flutuações fossem estáveis, permitindo uma comparação justa e confiável entre ambos os métodos.

Protocolos de Simulação

As simulações de Dinâmica Molecular foram conduzidas no software LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (Plimpton, 1995). O sistema foi modelado com 200 pares do líquido iônico propionato de butilamônio ([BuA][Pr]). Para descrever as interações intra e intermoleculares, empregou-se um campo de força genérico (Alcantara *et al*., 2020; Romanielo, 2023). As cargas parciais atômicas foram retiradas da literatura (Alcantara *et al*., 2020), aplicando-se um escalonamento de carga líquida de 0,8 aos íons para representar adequadamente as interações eletrostáticas.

Condições periódicas de contorno foram aplicadas nas três dimensões espaciais. As interações não-ligadas de curto alcance foram truncadas com um raio de corte de 13 Å, enquanto as forças eletrostáticas de longo alcance foram tratadas pelo método Somatório de Ewald (Frenkel e Smit, 2001).

As simulações foram executadas no *ensemble* isotérmico-isobárico (NPT), com a integração das equações de movimento realizada por meio de um passo de tempo (*timestep*) de 0.2 fs. O controle da temperatura e da pressão foi mantido utilizando o termostato e o barostato de Nosé-Hoover.

O protocolo consistiu em uma fase inicial de equilibração de 0.5 ns para garantir a equilibração termodinâmica do sistema. Após o equilíbrio, iniciou-se a etapa de produção de 1 ns. Durante esta fase, os valores instantâneos das propriedades como volume do sistema (V) e da entalpia (H) foram armazenados a cada 100 passos. A extração desses dados brutos serviu como base para a aplicação do método das flutuações e das derivadas numéricas na avaliação das propriedades.

Avaliação das Propriedades Termodinâmicas

Para avaliar o efeito da formulação matemática nos resultados, três propriedades derivadas do sistema foram determinadas: a compressibilidade isotérmica (κ_T), o coeficiente de expansão térmica (α) e a capacidade calorífica residual (C_p^{res}). O cálculo baseou-se nos dados brutos de volume (V) e entalpia (H) extraídos das simulações, empregando duas abordagens distintas.

<u>*Método das Flutuações Estatísticas*</u>. Na mecânica estatística, propriedades de segunda ordem no *ensemble* NPT podem ser extraídas pelas flutuações naturais (variância) das variáveis macroscópicas na etapa de produção, eliminando a necessidade de simular o sistema em múltiplos estados de referência (Frenkel e Smit, 2001). Matematicamente, a flutuação é definida pela diferença entre a média do produto e o produto das médias de determinadas variáveis. Para duas variáveis microscópicas X e Y, a relação é dada por (McQuarrie, 2000):

$$\langle \Delta X \Delta Y \rangle = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle$$

Com base nisso, as propriedades foram calculadas por meio das Equações 1, 2 e 3:

$$\kappa_T = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{k_B T \langle V \rangle} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\langle V H^{NB} \rangle - \langle V \rangle \langle H^{NB} \rangle}{\langle V \rangle k_B T^2} \quad (2)$$

$$Cp^{res} = \frac{\langle U^{NB} H^{NB} \rangle - \langle U^{NB} \rangle \langle H^{NB} \rangle}{N k_B T^2} + P\left(\frac{\langle V H^{NB} \rangle - \langle V \rangle \langle H^{NB} \rangle}{N k_B T^2}\right) - k_B \quad (3)$$

Onde k_B representa a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta do sistema, P a pressão, e N o número de pares iônicos. Os termos H^{NB} e U^{NB} representam, respectivamente, a entalpia e a energia interna provenientes exclusivamente das interações não-ligadas (Non-Bonded), o que garante o cálculo direto das parcelas residuais. As chaves angulares $\langle \dots \rangle$ indicam as médias estatísticas no *ensemble*.

<u>*Método da Derivação Numérica*</u>. Em contrapartida, o método da derivada baseia-se nas definições macroscópicas clássicas da termodinâmica (Smith, Van Ness e Abbott, 2018). Esta abordagem exige a avaliação do sistema em diferentes condições de temperatura e pressão ao redor de um ponto de interesse, permitindo o cálculo do coeficiente angular das curvas resultantes. Neste contexto, as propriedades foram expressas em termos de suas derivadas parciais, mantendo constante o número de partículas (N), conforme as Equações 4, 5 e 6:

$$\kappa_T = -\frac{1}{\langle V \rangle}\left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial P}\right)_{T,N} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{1}{\langle V \rangle}\left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial T}\right)_{P,N} \quad (5)$$

$$Cp^{res} = \left(\frac{\partial \langle H^{NB} \rangle}{\partial T}\right)_{P,N} \quad (6)$$

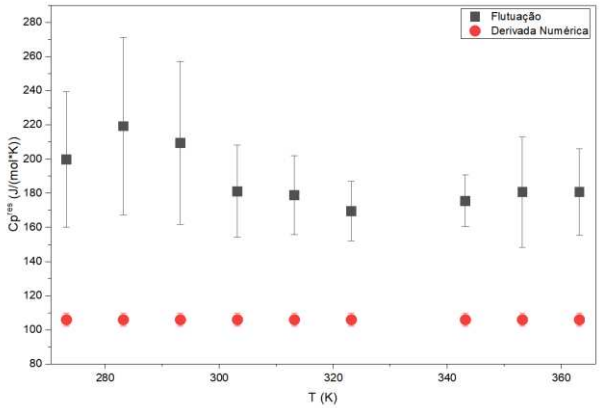
Para fins de validação, o coeficiente de expansão térmica experimental também foi calculado aplicando-se o método da derivada numérica. Utilizaram-se os dados brutos de densidade em função da temperatura a 1 atm reportados na literatura (Wei et al., 2018). O coeficiente angular da regressão linear da densidade foi extraído e aplicado à definição termodinâmica de expansividade. A adoção deste mesmo tratamento matemático para os dados da literatura estabelece uma base de comparação rigorosa e justifica o perfil estável da curva experimental, uma vez que o cálculo por derivadas atua suavizando os dados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, as estimativas das propriedades termodinâmicas obtidas via teoria das flutuações e pelo método da derivação numérica são comparadas para o líquido iônico propionato de butilamônio ([BuA][Pr]) a 1 atm, na faixa de temperatura de 273,15 a 363,15 K.

Análise da Capacidade Calorífica Residual

Figura 1 – Comparação da capacidade calorífica residual (C_p^{res}) do líquido iônico [BuA][Pr] calculada pelos métodos de flutuação e derivada numérica a 1atm.



Fonte: o autor (2026).

A comparação entre os métodos para o cálculo da capacidade calorífica residual (C_p^{res}) mostra diferenças expressivas. A derivada numérica se manteve estável ao longo das simulações, retornando um valor médio quase constante de aproximadamente 106 J/(mol·K) em toda a faixa de temperatura, com um desvio padrão baixo, na ordem de 4 J/(mol·K).

Já os valores calculados diretamente pelas flutuações estatísticas da entalpia exibiram alta dispersão e menor precisão. Os resultados por essa via oscilaram entre 169 e 219 J/(mol·K), acompanhados de barras de erro elevadas (com desvios padrões de até 52 J/(mol·K) na isoterma de 283,15 K). Avaliando a temperatura de 303,15 K, o valor obtido por flutuação (181 J/(mol·K)) apresenta um desvio de aproximadamente 70,7% em relação ao cálculo da derivada numérica. Esse alto nível de ruído e desvio evidencia a instabilidade da teoria de flutuações para este sistema.

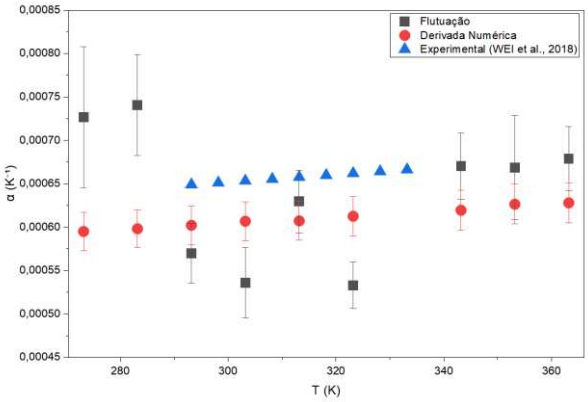
O uso de campos de força clássicos tende a superestimar a capacidade calorífica (Cp) experimental quando todas as contribuições entálpicas são avaliadas (Shah; Maginn, 2014). Calcular o Cp pelo método das flutuações usando a entalpia total (interações ligadas e não ligadas) infla o resultado final, pois mistura efeitos de gás ideal na parcela residual (Cadena et al., 2006).

Para evitar esse erro, utilizamos neste trabalho apenas a entalpia das interações não ligadas. Com isso, o método das flutuações resulta em valores consistentes com o esperado na literatura (Cadena et al., 2006).

No entanto, ao aplicar essa mesma restrição ao método das derivadas numéricas, o Cp residual obtido na faixa avaliada foi ainda menor. Isso demonstra que o método das derivadas numéricas é uma alternativa promissora para contornar superestimativas do Cp, com a vantagem de ser menos afetado pelas instabilidades estatísticas comuns ao método das flutuações. Contudo, para validar essa metodologia frente aos dados experimentais, ainda é necessária a incorporação da capacidade calorífica ideal calculada por Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e ampliação da análise para outros compostos.

Análise do Coeficiente de Expansão Térmica

Figura 2 – Comparação do coeficiente de expansão térmica (α) do líquido iônico [BuA][Pr] calculado pelos métodos de flutuação e derivada numérica a 1 atm.



Fonte: o autor (2026).

A Figura 2 apresenta os resultados para o coeficiente de expansão térmica (α) do propionato de butilamônio calculado por dois métodos distintos de simulação (flutuação e derivada numérica), validados em comparação com os dados experimentais obtidos na literatura (Wei *et al*., 2018).

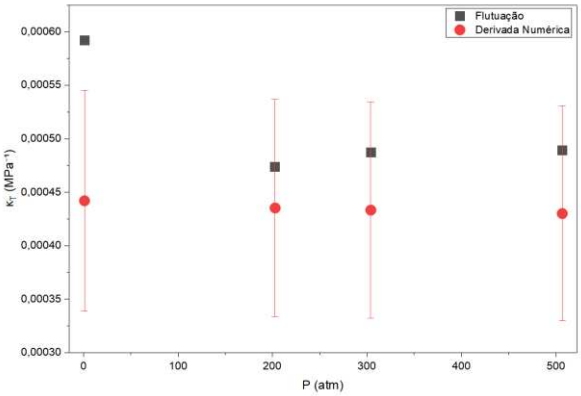
O cálculo via derivada numérica demonstrou notável estabilidade e concordância qualitativa com a curva experimental. Ambos os conjuntos de dados evidenciam uma tendência de leve aumento do coeficiente α com a elevação da temperatura T. Embora o método numérico subestime ligeiramente o valor absoluto da propriedade (apresentando valores na faixa de 0,00060 K^{-1} contra aproximadamente 0,00065 K^{-1} dos dados experimentais), esse desvio sistemático é esperado e inerente à parametrização do campo de força utilizado na dinâmica molecular.

Em contrapartida, os dados obtidos pela teoria das flutuações estatísticas apresentaram severas oscilações e incertezas expressivas, representadas pelas amplas barras de erro. Este comportamento é particularmente crítico nas temperaturas mais baixas (abaixo de 300 K). Fisicamente, em menores temperaturas, a densidade do sistema é maior, o que reduz a magnitude das flutuações naturais de volume. Consequentemente, o método exige tempos de simulação maiores para que a variância estatística convirja para um valor confiável.

Diante do exposto, conclui-se que, para as condições simuladas e o tempo de amostragem estabelecido, o método da derivada numérica a partir dos perfis de densidade provou ser uma ferramenta preditiva muito mais robusta e representativa da realidade física do sistema do que a amostragem direta pelas flutuações de volume.

Análise da Compressibilidade Isotérmica

Figura 3 – Comparação da compressibilidade isotérmica (k_t) do líquido iônico [BuA][Pr] em função da pressão, calculada pelos métodos de flutuação e derivada numérica. O cálculo por diferenças finitas foi realizado na isoterma de 303,15 K.



Fonte: o autor (2026).

A Figura 3 ilustra o comportamento da compressibilidade isotérmica (κ_T) do líquido iônico propionato de butilamônio sob diferentes pressões (1 a 506 atm), mantendo-se a temperatura constante em 303.15 K. O cálculo foi realizado comparando a teoria de flutuações estatísticas e a derivada numérica do volume.

Ambos os métodos captaram de forma satisfatória a tendência física fundamental do sistema. Conforme a pressão P aumenta, observa-se uma leve diminuição e posterior estabilização dos valores de κ_T. Este comportamento reflete o aumento da resistência do fluido à compressão em regimes de alta pressão, onde as moléculas já se encontram em um estado de maior empacotamento.

O método da derivada gerou estimativas mais conservadoras, situando-se na faixa de 0.00043 a 0.00044 MPa^{-1}. Contudo, o cálculo do coeficiente angular a partir das diferenças finitas em uma janela de alta pressão propagou uma incerteza matemática considerável, o que é evidenciado pelas expressivas barras de erro associadas a estes pontos.

Por outro lado, a teoria das flutuações estatísticas (quadrados pretos) estimou valores nominalmente maiores, variando de 0.00047 a 0.00059 MPa^{-1}. De forma notável, para o cálculo específico desta propriedade, o método de flutuação apresentou desvios padrões internos muito menores que o método numérico.

Embora exista um desvio entre os valores absolutos centrais, os métodos são complementares. Os pontos obtidos por variância estatística encontram-se quase totalmente contidos dentro da margem de erro

estipulada pela derivada numérica, validando a consistência interna das simulações.

CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou como a escolha do método matemático influencia o cálculo de propriedades termodinâmicas do líquido iônico [BuA][Pr] em simulações de Dinâmica Molecular. Comparando diretamente a teoria das flutuações estatísticas com a derivada numérica, ficaram claras as diferenças de estabilidade e precisão entre as duas abordagens.

Calcular as propriedades usando apenas a variância do sistema (flutuações) se mostrou uma estratégia bastante instável. Para propriedades como o coeficiente de expansão térmica (α) e a compressibilidade isotérmica (κ_T), esse método gerou uma dispersão alta nos dados e barras de erro expressivas, evidenciando as limitações de amostragem estatística do sistema.

Por outro lado, o uso das diferenças finitas (derivada numérica) demonstrou ser uma ferramenta robusta e eficiente para a obtenção do comportamento macroscópico do fluido. Embora a aplicação desse método em regimes de alta pressão tenha resultado na propagação de incertezas matemáticas visíveis, a derivada numérica entregou perfis consistentes, acompanhando com precisão as tendências físicas e a validação experimental.

Dessa forma, conclui-se que, apesar de a teoria de flutuações ser muito atrativa por extrair dados de simulações isoladas, ela apresenta instabilidades numéricas marcantes para este sistema. Para a obtenção de propriedades termodinâmicas mais confiáveis e alinhadas aos dados macroscópicos da literatura, o método da derivada numérica se mostrou a abordagem mais adequada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao grupo PET Engenharia Química, à Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo valioso apoio financeiro e suporte institucional para o desenvolvimento deste trabalho.

NOMENCLATURA

Cp^{res}	Capacidade calorífica residual	[J/(mol K)]
H	Entalpia do sistema	[J/mol]
H^{NB}	Entalpia das interações não-ligadas (Non-Bonded)	[J/mol]
k_B	Constante de Boltzmann	[J/K]
N	Número de pares iônicos	[-]
P	Pressão	[atm]
T	Temperatura absoluta	[K]
U^{NB}	Energia interna das interações não-ligadas (Non-Bonded)	[J/mol]
V	Volume do sistema	[Å³]
α	Coeficiente de expansão térmica	[K^{-1}]
κ_T	Compressibilidade isotérmica	[MPa^{-1}]
$\langle ... \rangle$	Média estatística no ensemble	[-]

REFERÊNCIAS

ALCANTARA, M. L.; SILVA, P. H. R.; ROMANIELO, L. L.; CARDOZO-FILHO, L.; MATTEDI, S. Effect of water on high-pressure ternary phase equilibria of CO2 + H2O + alkanolamine based ionic liquid. Journal of Molecular Liquids, v. 306, p. 112775, 2020.

BARTOLOMEU, R. A. C.; FRANCO, L. F. M. Thermophysical properties of supercritical hydrogen from Molecular Dynamics simulations. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 33, p. 16372–16380, 2020.

CADENA, C.; ZHAO, Q.; SNURR, R. Q.; MAGINN, E. J. Molecular Modeling and Experimental Studies of the Thermodynamic and Transport Properties of Pyridinium-Based Ionic Liquids. J. Phys. Chem. B, v. 110, n. 6, p. 2821–2832, 19 jan. 2006.

FRENKEL, D.; SMIT, B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2001.

MCQUARRIE, D. A. Statistical Mechanics. Sausalito: University Science Books, 2000.

PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. Journal of Computational Physics, v. 117, n. 1, p. 1-19, 1995.

ROMANIELO, L. L. Um campo de força generalista para líquidos iônicos a base de dietilamônio. In: ANAIS DO 24° COBEQ, Salvador, 2023.

SHAH, J. K.; MAGINN, E. J. Molecular Simulation of Ionic Liquids: Where We Are and the Path Forward. In: PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. (Ed.). Ionic Liquids Further UnCOILed: Critical Expert Overviews. 1st ed. John Wiley & Sons, Inc., p. 149-192, 2014.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

TENNEY, C. M.; MASSEL, M.; MAYES, J. M.; SEN, M.; BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. A Computational and Experimental Study of the Heat Transfer Properties of Nine Different Ionic Liquids. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 59, n. 2, p. 391-399, 2014.

WEI, Y.; XU, T.; ZHANG, X.; DI, Y.; ZHANG, Q. Thermodynamic Properties and Intermolecular Interactions of a Series of N-Butylammonium Carboxylate Ionic Liquids. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 63, p. 4475-4483, 2018.

XXVII JORNADA EM ENGENHARIA QUÍMICA
Universidade Federal de Uberlândia
21 a 26 de setembro de 2026
VII SEMANA DA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANÁLISE DE CONFIABILIDADE DE PROCESSOS DE ENGENHARIA QUÍMICA UTILIZANDO O MÉTODO DE MONTE CARLO

[1,*]**Pedro Afonso Oliveira,** [1]**Pedro Rabelo Rocha e** [1]**Fran Sérgio Lobato**

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

[*]e-mail para correspondência: pedro.oliveira3@ufu.br

RESUMO. A análise de confiabilidade constitui uma ferramenta importante para avaliar a capacidade de processos de engenharia química em atender a critérios de desempenho na presença de incertezas nas variáveis de entrada. Neste trabalho, o Método de Monte Carlo (MMC) é empregado para estimar a probabilidade de falha de processos químicos, considerando variáveis de operação representadas por distribuições de probabilidade conhecidas. Para essa finalidade, são considerados três estudos de caso: um reator de fluxo pistonado, um trocador de calor e um processo de produção de gás de síntese (*Syngas*). Os resultados obtidos indicam que, a partir de 10^5 amostras, as estimativas apresentam variações da ordem de 10^{-3}, evidenciando a estabilidade dos resultados com o aumento do número de amostras. Dessa forma, o MMC mostrou-se uma abordagem adequada para a avaliação da confiabilidade dos processos de engenharia química avaliados.

Palavras-Chave: análise de confiabilidade, método de Monte Carlo, probabilidade de falha, processos químicos, simulação estocástica.

INTRODUÇÃO

A análise de confiabilidade configura-se como uma ferramenta de grande importância para avaliar a segurança e o desempenho de sistemas de engenharia sujeitos a incertezas. Em problemas reais, variáveis de operação, propriedades dos materiais e parâmetros de projeto podem apresentar variabilidade, fazendo com que a resposta do sistema também seja incerta. Dessa forma, a análise de confiabilidade permite estimar a probabilidade de ocorrência de condições indesejáveis e fornece informações importantes para o projeto e a operação segura de sistemas de engenharia (Abubakar *et al.*, 2015a).

Essa questão é particularmente relevante na engenharia química, devido à complexidade dos processos e ao forte acoplamento entre fenômenos de transporte, reações químicas, termodinâmica e condições operacionais. Além disso, muitos processos são descritos por modelos matemáticos complexos ou simuladores de processo, nos quais pequenas variações nas condições de operação podem produzir alterações significativas nas respostas do sistema. Nesse contexto, considerar incertezas permite uma avaliação mais realista do desempenho e da segurança dos processos. Najm *et al.* (2009) destacam a importância da quantificação e propagação das incertezas em sistemas químicos, enquanto Abubakar *et al.* (2015a) demonstram a aplicação da análise de confiabilidade em processos complexos de engenharia química.

A análise de confiabilidade pode ser realizada por diferentes métodos, destacando-se o Método de Monte Carlo (MMC), o Método de Confiabilidade de Primeira Ordem (*First-Order Reliability Method*, FORM) e o Método de Confiabilidade de Segunda Ordem (*Second-Order Reliability Method*, SORM). Esses métodos apresentam diferentes níveis de precisão, custo computacional e requisitos em relação às informações disponíveis sobre o modelo.

O FORM, introduzido por Hasofer e Lind (1974), é amplamente utilizado devido à sua eficiência computacional. O método procura identificar o ponto mais provável de ocorrência da falha e utiliza informações locais da função de estado limite para estimar a probabilidade de falha. Apesar de apresentar baixo custo computacional, sua aplicação pode ser dificultada em problemas nos quais a função de estado limite é altamente não linear, apresenta múltiplos modos de falha ou é obtida por meio de um simulador numérico (Abubakar *et al.*, 2015a).

O SORM pode ser considerado uma extensão do FORM, pois incorpora informações sobre a curvatura da superfície de falha (Breitung, 1984). Embora o SORM possa fornecer resultados mais precisos em determinadas situações, sua aplicação também depende de informações sobre as características locais da função de estado limite e, consequentemente, pode apresentar dificuldades em modelos complexos (Abubakar *et al.*, 2015a).

Em contraste com esses métodos, o MMC apresenta uma formulação simples e bastante geral. Esta abordagem numérica consiste na geração de um grande número de amostras das variáveis aleatórias e na avaliação do modelo para cada realização. A probabilidade de falha

é então estimada a partir da proporção de amostras que pertencem à região de falha. Uma importante vantagem dessa abordagem é que ela não requer informações sobre derivadas ou gradientes da função de estado limite.

Essa característica torna o MMC particularmente atrativo para aplicações em engenharia química, já que em muitos problemas, a função de estado limite é definida implicitamente por um simulador de processo ou por um modelo numérico complexo, dificultando a obtenção de derivadas. Além disso, o MMC pode ser aplicado a funções não lineares, não suaves e com geometrias complexas, sem a necessidade de modificações específicas no modelo. Pahija *et al.* (2024) destacam a ampla aplicabilidade desta abordagem para a propagação de incertezas em modelos complexos de engenharia química.

Por outro lado, a principal limitação do MMC é seu elevado custo computacional. A obtenção de estimativas precisas da probabilidade de falha pode exigir um número muito grande de avaliações do modelo, especialmente quando a probabilidade de falha é pequena. Esse aspecto pode ser particularmente crítico em processos químicos nos quais cada avaliação depende da execução de um simulador computacional de elevado custo. Assim, embora o MMC seja mais geral, métodos como FORM e SORM podem apresentar vantagens significativas em termos de eficiência computacional quando a função de estado limite é suave e suas derivadas estão disponíveis.

Apesar do maior custo computacional, o MMC possui uma característica importante que justifica sua utilização como método de referência: ele não depende de uma aproximação local da superfície de falha. Enquanto o FORM e o SORM utilizam informações sobre a geometria da função de estado limite em regiões específicas, o MMC realiza a amostragem diretamente no espaço das variáveis aleatórias. Dessa forma, o método pode representar de maneira mais natural superfícies de falha complexas, múltiplas regiões de falha e comportamentos fortemente não lineares (Abubakar *et al.*, 2015a).

Essa característica também torna o MMC adequado para a validação de métodos aproximados. Abubakar *et al.* (2015a) utilizaram o MMC e o FORM na análise de confiabilidade de processos químicos complexos, demonstrando a aplicabilidade dessas abordagens em conjunto com simuladores de processo. Nesse contexto, o MMC pode ser utilizado como uma referência para avaliar a precisão de métodos mais eficientes computacionalmente.

Diante desse contexto, este trabalho tem por objetivo avaliar a influência do número de amostras requerido pelo MMC na qualidade das soluções obtidas em problemas de engenharia química. As incertezas associadas às principais variáveis de entrada são propagadas através do modelo do processo, possibilitando a determinação da probabilidade de falha e da confiabilidade associada às condições de operação.

ANÁLISE DE CONFIABILIDADE

A análise de confiabilidade tem como objetivo determinar a probabilidade de falha de um sistema considerando as incertezas associadas às suas variáveis de entrada. De forma geral, essas incertezas são representadas pelo vetor aleatório

$$\mathbf{X} = [X_1, X_2, \ldots, X_n]^T, \tag{1}$$

com função densidade de probabilidade conjunta $f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})$. A condição de desempenho do sistema é definida por uma função de estado limite $g(\mathbf{X})$, que estabelece a separação entre os domínios seguro e de falha, conforme apresentado por Melchers e Beck (2018).

Adotando a convenção usual, o domínio seguro ($\mathscr{D}_s$) e o domínio de falha ($\mathscr{D}_f$) são definidos, respectivamente, por

$$\mathscr{D}_s = \{\mathbf{x} : g(\mathbf{x}) < 0\}, \quad \mathscr{D}_f = \{\mathbf{x} : g(\mathbf{x}) \geq 0\}, \tag{2}$$

enquanto a superfície $g(\mathbf{x}) = 0$ representa a superfície de estado limite. Dessa forma, a probabilidade de falha corresponde à probabilidade de o vetor aleatório $\mathbf{X}$ pertencer ao domínio $\mathscr{D}_f$, sendo expressa por

$$P_f = P[g(\mathbf{X}) \geq 0] = \int_{\mathscr{D}_f} f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})\, d\mathbf{x}. \tag{3}$$

A partir da probabilidade de falha, a confiabilidade do sistema pode ser determinada de forma complementar. Assim, a probabilidade de segurança, ou confiabilidade, é dada por

$$R = P[g(\mathbf{X}) < 0] = 1 - P_f. \tag{4}$$

Consequentemente, quanto menor a probabilidade de falha, maior será a confiabilidade do sistema. Essa relação permite interpretar R como a probabilidade do sistema atender ao critério de desempenho estabelecido sob as incertezas consideradas.

Outra medida amplamente empregada em análise de confiabilidade é o índice de confiabilidade β, que permite representar a distância entre a condição média do sistema e a superfície de falha em um espaço normal padronizado. Para uma variável normal padrão, essa relação pode ser expressa por

$$\beta = -\Phi^{-1}(P_f) = \Phi^{-1}(R), \tag{5}$$

em que $\Phi(\cdot)$ representa a função de distribuição acumulada da distribuição Normal padrão e $\Phi^{-1}(\cdot)$ representa sua função inversa. Dessa forma, valores maiores de β estão associados a menores probabilidades de falha e, consequentemente, a maiores níveis de confiabilidade.

A avaliação da Equação (3) pode apresentar elevado custo computacional quando a região de falha é pequena ou quando a avaliação de $g(\mathbf{x})$ envolve modelos numéricos complexos. Nesses casos, a simulação de Monte Carlo convencional pode exigir um grande número de amostras para fornecer uma estimativa adequada de P_f. Para uma amostra de tamanho N, a probabilidade de falha pode ser estimada pela razão entre o número de realizações pertencentes ao domínio de falha e o número total de realizações. Matematicamente, tem-se

$$\widehat{P}_f = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} I_f\left(\mathbf{x}^{(i)}\right), \tag{6}$$

onde $I_f(\mathbf{x})$ é a função indicadora do domínio de falha, definida por

$$I_f(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1, & g(\mathbf{x}) \geq 0, \\ 0, & g(\mathbf{x}) < 0. \end{cases} \tag{7}$$

A partir da estimativa obtida pelo Método de Monte Carlo (MMC), a confiabilidade estimada pode ser calculada diretamente por

$$\widehat{R} = 1 - \widehat{P}_f, \tag{8}$$

enquanto o índice de confiabilidade estimado pode ser obtido por

$$\widehat{\beta} = -\Phi^{-1}\left(\widehat{P}_f\right) = \Phi^{-1}\left(\widehat{R}\right). \tag{9}$$

Embora o MMC seja uma abordagem simples e robusta, sua eficiência pode ser limitada em problemas envolvendo eventos raros, nos quais uma parcela muito pequena das amostras pertence ao domínio de falha. Nesses casos, um número elevado de realizações pode ser necessário para obter uma estimativa confiável de P_f (Au e Beck, 2003).

MÉTODO DE MONTE CARLO

O Método de Monte Carlo (MMC) constitui uma das abordagens mais tradicionais para a análise de confiabilidade e baseia-se na geração de amostras aleatórias das variáveis de entrada, de acordo com suas respectivas distribuições de probabilidade. Para cada amostra, a função de estado limite é avaliada, permitindo identificar se o sistema se encontra no domínio seguro ou no domínio de falha. Dessa forma, a probabilidade de falha pode ser estimada pela razão entre o número de amostras que resultam em falha e o número total de amostras consideradas (Melchers e Beck, 2018).

Matematicamente, considerando N amostras independentes $\mathbf{x}^{(i)}$, geradas a partir da distribuição original $f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})$, o estimador da probabilidade de falha é dado conforme a Equação 6.

A precisão da estimativa aumenta com o número de amostras, uma vez que o erro estatístico associado ao estimador diminui com o aumento de N. Entretanto, em problemas envolvendo eventos raros, a aplicação direta do MMC pode se tornar computacionalmente onerosa, pois é necessário utilizar um número elevado de amostras para que um número representativo delas pertença ao domínio de falha (Melchers e Beck, 2018).

PROCESSOS QUÍMICOS DE INTERESSE

Para avaliar a aplicabilidade do MMC são considerados três processos estudados por Abubakar *et al.* (2015a, 2015b), denominados de Reator Tubular, Trocador de Calor e Produção de Gás de Síntese (*Syngas*). Esses problemas são particularmente adequados para a presente análise porque envolvem processos químicos complexos, variáveis de entrada incertas e critérios de desempenho que podem ser utilizados para definir as condições de falha. A seguir são apresentadas as características gerais destas três aplicações.

Reator Tubular

O primeiro problema consiste no projeto de um reator tubular de escoamento pistonado (*Plug Flow Reactor* – PFR), em regime estacionário e com escoamento na direção axial destinado à decomposição homogênea da fosfina em fósforo e hidrogênio, cuja reação química é $4\,PH_3(g) \rightarrow P_4(g) + 6\,H_2(g)$ (Abubakar *et al.*, 2015b).

A taxa de reação é representada por uma cinética de primeira ordem $-r_{PH_3} = kC_{PH_3}$, em que k é a constante de velocidade da reação e C_{PH_3} é a concentração da fosfina.

O modelo físico do reator é definido por oito parâmetros (Abubakar *et al.*, 2015b): vazão de alimentação F, constante de velocidade k, concentração inicial $C^0_{PH_3}$, pressão P, temperatura T, conversão X_{PH_3}, fator de expansão ε_{PH_3} e constante de gases ideais R_G. Entretanto, apenas três desses parâmetros são considerados aleatórios no estudo de confiabilidade, a saber, F, k e X_{PH_3}. Os demais parâmetros são mantidos constantes e tratados como determinísticos. As três variáveis aleatórias são estatisticamente independentes e assumidas como Gaussianas, com média e desvio padrão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Características das variáveis aleatórias consideradas no problema do reator PFR.

	μ	σ
F	$40\,\text{mol}\,\text{h}^{-1}$	$14\,\text{mol}\,\text{h}^{-1}$
k	$10\,\text{h}^{-1}$	$1{,}5\,\text{h}^{-1}$
X_{PH_3}	0,8	0,06

Fonte: Adaptado de Abubakar *et al.* (2015b).

A partir das três variáveis aleatórias e utilizando um planejamento experimental do tipo Box–Behnken, Abubakar *et al.* (2015b) propuseram uma superfície de resposta quadrática para representar o volume do reator. Para as condições consideradas no problema ($P = 460\,\text{kPa}$, $T = 922\,\text{K}$, $C^0_{\text{PH}_3} = 60\,\text{mol}\,\text{m}^{-3}$, $\varepsilon_{\text{PH}_3} = 0,75$), esta é dada como segue:

$$V_{\text{RSM}} = 0,68440 - 3,42633 \times 10^{-3} F + 0,01409k - 1,90234 X_{\text{PH}_3} - 3,77923 \times 10^{-4} Fk + 0,01380 F X_{\text{PH}_3} - 0,05646 k X_{\text{PH}_3} - 3,23041 \times 10^{-7} F^2 + 1,53983 \times 10^{-3} k^2 + 1,54577 X^2_{\text{PH}_3}. \quad (10)$$

Para esta superfície de resposta, o volume do reator considerando a vazão de alimentação no intervalo de [26.00 54.00] mol/h, a taxa de reação entre [8.50 11.50] h^{-1} e a conversão entre [0.74 0.86], varia de 0.078 a 0.252 m^3, conforme o planejamento de Box–Behnken (Abubakar *et al.*, 2015b).

O objetivo do projeto consiste em verificar a possibilidade de operar o reator com volume igual ou inferior a $0,135\,\text{m}^3$. Assim, a função de estado limite ($g_1(\mathbf{X})$) considerada nesta aplicação é dada como:

$$g_1(\mathbf{X}) = V_{\text{RSM}}(\mathbf{X}) - 0,135. \quad (11)$$

onde $\mathbf{X} = [F\ k\ X_{\text{PH}_3}]$.

Trocador de Calor

O segundo problema, também proposto por Abubakar *et al.* (2015b), consiste na análise do desempenho de um trocador de calor de laboratório do tipo casco e tubos, operando em contracorrente. O objetivo é avaliar a incerteza associada à carga térmica do trocador de calor em função das variações das condições de operação. Para isso, os autores utilizaram dados experimentais obtidos por meio de sensores e do sistema de aquisição associado ao equipamento. As condições de operação foram registradas a cada dez segundos, totalizando 330 conjuntos de dados experimentais. A partir dessas medições foram calculadas grandezas como a diferença média logarítmica de temperatura, o coeficiente global de transferência de calor, a densidade, o calor específico, a carga térmica e a área aparente de transferência de calor.

Para a análise de confiabilidade, três variáveis estatisticamente independentes são consideradas aleatórias e com distribuição Gaussiana: $\mathbf{X} = [F\ \Delta T\ \rho]$, em que F representa a vazão de água quente, ΔT representa a variação de temperatura entre as correntes quente e fria e ρ representa a densidade da água. As médias e os desvios padrão são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Características das variáveis aleatórias consideradas no problema do trocador de calor.

	μ	σ
F	$3,44729 \times 10^{-5}\,\text{m}^3/\text{s}$	$1,0693 \times 10^{-6}\,\text{m}^3/\text{s}$
ΔT	$6,525\,^\circ\text{C}$	$1,068\,^\circ\text{C}$
ρ	$998,45\,\text{kg}/\text{m}^3$	$0,424\,\text{kg}/\text{m}^3$

Fonte: Adaptado de Abubakar *et al.* (2015b).

A função de estado limite $g_2(\mathbf{X})$ é definida a partir de um planejamento experimental do tipo Box–Behnken. Esta é dada como (Abubakar *et al.*, 2015b):

$$g_2(\mathbf{X}) = 1000 - \Big(939,542 - 2,72470 \times 10^7 F - 1,43958 \times 10^2 \Delta T - 0,94126\rho + 4,17599 \times 10^6 F\Delta T + 2,72893 \times 10^4 F\rho + 0,14418\rho\Delta T - 0,05330F^2 - 8,77000 \times 10^{-8}(\Delta T)^2 + 2,61173 \times 10^{-7}\rho^2\Big), \quad (12)$$

onde $1000\,\text{J}\,\text{s}^{-1}$ corresponde a carga térmica do trocador de calor.

Para este modelo, a resposta física observada no planejamento situa-se tipicamente entre 900 e 1150 J/s considerando a vazão de água quente no intervalo de $[3.340 \times 10^{-5}\ \ 3.554 \times 10^{-5}]$ m^3/s, a variação de temperatura entre [5.457 7.593],°C, e a densidade da água entre [998.026 998.874] kg/m^3 (Abubakar *et al.*, 2015b).

Produção de Gás de Síntese

O terceiro problema corresponde à produção de gás de síntese (*Syngas*), estudado por Abubakar *et al.* (2015a). O *Syngas* é produzido como intermediário para uma planta de produção de amônia, utilizando gás natural, representado por metano, vapor de água e ar atmosférico, modelado como uma mistura de 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio.

O processo é constituído por cinco reatores: um reformador, um combustor e três reatores de equilíbrio. No reformador, o metano reage com o vapor de água, produzindo principalmente hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. A corrente resultante segue para o combustor, onde ocorre a reação com o oxigênio. Em seguida, a corrente passa pelos três reatores de equilíbrio, nos quais ocorre a reação de deslocamento gás–água (*water-gas shift*), favorecendo a formação de hidrogênio.

As principais reações consideradas são as reações de reforma, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$, a reação de combustão, $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, e a reação de deslocamento gás–água, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

A corrente obtida é rica em hidrogênio, sendo a razão hidrogênio–nitrogênio (*HNr*) utilizada como medida de

desempenho na análise de confiabilidade. Para esse estudo, são consideradas três variáveis de entrada com incertezas: a temperatura do gás natural (T_n), a vazão de gás natural (F_n) e a vazão de vapor do reformador (F_r). De acordo com Abubakar *et al.* (2015a), essas variáveis são representadas por distribuições Normais e consideradas estatisticamente independentes. A Tabela 3 apresenta as respectivas médias (μ) e desvios padrão (σ).

Tabela 3: Características das variáveis aleatórias consideradas no processo de produção de gás de síntese.

	μ	σ
T_n	371.11 °C	50 °C
F_n	90.71 kg mol/h	15 kg mol/h
F_r	235.87 kg mol/h	27 kg mol/h

Fonte: Adaptado de Abubakar *et al.* (2015a).

A resposta de interesse utilizada na análise de confiabilidade é a razão hidrogênio–nitrogênio, representada por HNr. A partir das variáveis de entrada, essa resposta é calculada por meio de uma superfície de resposta obtida a partir do modelo do processo. O critério de desempenho adotado estabelece que a razão HNr deve permanecer acima de um valor mínimo igual a 3,0. Assim, a função de estado limite ($g_3(\mathbf{X})$) pode ser definida como:

$$g_3(\mathbf{X}) = HNr(\mathbf{X}) - 3{,}0. \tag{13}$$

em que $\mathbf{X} = [T_n\ F_n\ F_r]$ e

$$\begin{aligned} HNr(\mathbf{X}) &= 4{,}32913 + 0{,}099286T_n - 0{,}14208F_n \\ &-0{,}10683F_r + 3{,}53246\times10^{-5}T_nF_n \\ &+1{,}96247\times10^{-5}T_nF_r - 6{,}54155\times10^{-5}F_nF_r \\ &-1{,}43306\times10^{-4}T_n^2 + 7{,}72926\times10^{-4}F_n^2 \\ &+2{,}18696\times10^{-4}F_r^2. \end{aligned} \tag{14}$$

em que a razão hidrogênio–nitrogênio, HN_r, varia de 1.17 a 5.43, considerando a temperatura do gás natural na faixa de [242.36 499.86],°C, a vazão de gás natural entre [52.085 129.335] kg mol/h e a vazão de vapor do reformador na faixa de [166.345 305.395] kg mol/h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a aplicação do MMC às funções de estado limite $g_1(\mathbf{X})$, $g_2(\mathbf{X})$ e $g_3(\mathbf{X})$, os seguintes aspectos devem ser destacados:

- Para avaliar a influência do número de amostras N, os seguintes valores são considerados: 10^3, 10^4, 10^5, 10^6, 10^7 e 10^8;
- Devido à natureza estocástica da metodologia, para cada número de amostras, o MMC foi executado 20 vezes, considerando sementes independentes (definidas pelo *clock* do relógio) para o gerador de números aleatórios *normrnd* do MATLAB® (Versão 2026-1). Dessa forma, os resultados apresentados correspondem aos valores médios obtidos nas 20 execuções;
- Os resultados obtidos serão comparados com aqueles reportados por Abubakar *et al.* (2015a, 2015b) considerando também o MMC, o FORM e a técnica de Amostragem por Hiper Cubo;
- Todas as simulações foram realizadas em um notebook com processador Intel Core *i*-5 de 2,40 GHz, 8 GB de memória RAM e sistema operacional Windows 10®.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos pela metodologia proposta para as três funções de estado limite, considerando diferentes valores do número de amostras N. São apresentadas, nessa tabela, as probabilidades de falha (P_f), o desvio padrão das estimativas de P_f (δ_{P_f}), a confiabilidade (R), o índice de confiabilidade (β), o intervalo de confiança de 95% para P_f ($\text{IC}_{95\%}$) e o tempo de processamento (τ).

Em relação à probabilidade de falha (P_f), observa-se que as três funções de estado limite apresentam tendência de convergir com o aumento do número de amostras. Para $g_1(\mathbf{X})$, correspondente ao problema do reator PFR, P_f varia de $0{,}420750$, para $N = 10^3$, para valores próximos de $0{,}423$ a partir de $N = 10^5$. Para $g_2(\mathbf{X})$, associada ao problema do trocador de calor, a probabilidade de falha varia de $0{,}349900$, para $N = 10^3$, para valores próximos de $0{,}347$ a partir de $N = 10^5$. Já para $g_3(\mathbf{X})$, correspondente ao problema de produção de gás de síntese, observa-se uma pequena oscilação entre os diferentes tamanhos de amostra, com P_f variando de $0{,}182901$, para $N = 10^3$, a $0{,}184155$, para $N = 10^4$. De modo geral, para $N \geq 10^5$, as diferenças entre as estimativas consecutivas de P_f permanecem pequenas, sendo inferiores a 10^{-4} para $g_1(\mathbf{X})$ e $g_2(\mathbf{X})$ e a 3×10^{-4} para $g_3(\mathbf{X})$, indicando que o aumento de N, a partir desse ponto, produz alterações pouco significativas nas estimativas da P_f.

A redução do desvio padrão das estimativas de P_f (δ_{P_f}) evidencia a diminuição da variabilidade estatística associada ao MMC. Para $g_1(\mathbf{X})$, δ_{P_f} reduz-se de $0{,}010435$, para $N = 10^3$, para $4{,}1\times10^{-5}$, para $N = 10^8$. Para $g_2(\mathbf{X})$, observa-se uma redução ainda mais acentuada, de $0{,}024308$, para $N = 10^3$, para aproximadamente 10^{-6}, para $N = 10^8$. Para $g_3(\mathbf{X})$, o desvio padrão diminui de $0{,}012887$, para $N = 10^3$, para aproximadamente 2×10^{-6}, para $N = 10^8$. Esses resultados mostram que o aumento de N reduz progressivamente a dispersão das estimativas, contribuindo para maior precisão dos resultados obtidos.

Tabela 4: Resultados obtidos pelo Método de Monte Carlo (MMC) para as funções de estado limite $g_1(\mathbf{X})$, $g_2(\mathbf{X})$ e $g_3(\mathbf{X})$.

$g_1(\mathbf{X})$						
N	P_f	δ_{P_f}	R	β	$IC_{95\%}$	τ (s)
10^3	0,420750	0,010435	0,579250	0,199975	[0,418166–0,427933]	0,05
10^4	0,422185	0,004021	0,577815	0,196307	[0,421937–0,425702]	0,09
10^5	0,422852	0,001523	0,577149	0,194604	[0,422297–0,423723]	0,25
10^6	0,422890	0,000366	0,577110	0,194506	[0,422692–0,423035]	1,68
10^7	0,422862	0,000164	0,577138	0,194576	[0,422799–0,422953]	15,71
10^8	0,422851	0,000041	0,577149	0,194604	[0,422850–0,422896]	231,51
$g_2(\mathbf{X})$						
N	P_f	δ_{P_f}	R	β	$IC_{95\%}$	τ (s)
10^3	0,349900	0,024308	0,650100	0,385590	[0,347989–0,350019]	0,06
10^4	0,349100	0,010898	0,650900	0,387751	[0,348254–0,349906]	0,12
10^5	0,347135	0,002221	0,652866	0,393068	[0,346565–0,348909]	0,28
10^6	0,347148	0,000145	0,652852	0,393033	[0,346912–0,347305]	1,55
10^7	0,347264	0,000034	0,652736	0,392717	[0,347224–0,347299]	21,98
10^8	0,347235	0,000001	0,652765	0,392796	[0,347232–0,347239]	278,89
$g_3(\mathbf{X})$						
N	P_f	δ_{P_f}	R	β	$IC_{95\%}$	τ (s)
10^3	0,182901	0,012887	0,817101	0,904368	[0,182899–0,182989]	0,04
10^4	0,184155	0,008971	0,815845	0,899643	[0,184024–0,184237]	0,10
10^5	0,183706	0,000771	0,816294	0,901331	[0,183698–0,183767]	0,19
10^6	0,183919	0,000406	0,816080	0,900528	[0,183802–0,183994]	1,89
10^7	0,183834	0,000011	0,816165	0,900847	[0,183829–0,183838]	19,67
10^8	0,183850	0,000002	0,816150	0,900789	[0,183850–0,183851]	247,89

A confiabilidade (R), por sua vez, apresenta comportamento complementar ao observado para P_f, uma vez que $R = 1 - P_f$. Para $g_1(\mathbf{X})$, a confiabilidade permanece próxima de $0,577$, enquanto, para $g_2(\mathbf{X})$, mantém-se próxima de $0,653$. Para $g_3(\mathbf{X})$, os valores de R permanecem próximos de $0,816$. De forma semelhante, os índices de confiabilidade (β) apresentam pouca variação com o aumento do número de amostras, permanecendo em torno de $0,195$, $0,393$ e $0,901$ para $g_1(\mathbf{X})$, $g_2(\mathbf{X})$ e $g_3(\mathbf{X})$, respectivamente. Esses resultados já eram esperados pois estão diretamente relacionados à probabilidade de falha.

A comparação com os resultados disponíveis na literatura também evidencia a consistência das estimativas obtidas. Para $N = 10^5$, a função $g_1(\mathbf{X})$ fornece $P_f = 0,422852$, $R = 0,577149$ e $\beta = 0,194604$, valores muito próximos aos reportados por Abubakar *et al.* (2015b), que obtiveram $P_f = 0,4243$, $R = 0,5757$ e $\beta = 0,191$ utilizando o MMC com 10^5 simulações. Para $g_2(\mathbf{X})$, foram obtidos $P_f = 0,347135$, $R = 0,652866$ e $\beta = 0,393068$, em boa concordância com os valores de $P_f = 0,3478$, $R = 0,6522$ e $\beta = 0,3977$ reportados por Abubakar *et al.* (2015b) utilizando a mesma abordagem. Os autores também empregaram o FORM, obtendo $P_f = 0,3494$ e $\beta = 0,3867$. Verifica-se, portanto, que os resultados do FORM são próximos daqueles obtidos pelo MMC, embora essa abordagem apresente a vantagem de requerer um número significativamente menor de avaliações da função de estado limite e, consequentemente, menor custo computacional. Para $g_3(\mathbf{X})$, os resultados obtidos também apresentam boa concordância com aqueles reportados por Abubakar *et al.* (2015a), que empregaram o MMC e a Amostragem por Hipercubo Latino com 3×10^4 amostras. Ambas as abordagens forneceram probabilidades de falha próximas de 20%, valor compatível com os aproximadamente $18,4\%$ obtidos neste trabalho.

Quanto ao intervalo de confiança de 95% ($IC_{95\%}$), verifica-se uma redução de sua amplitude com o aumento do número de amostras para todas as funções de estado limite. Para $g_1(\mathbf{X})$, a amplitude do intervalo diminui de $9,76 \times 10^{-3}$, para $N = 10^3$, para $4,61 \times 10^{-5}$, para $N = 10^8$. Para $g_2(\mathbf{X})$, observa-se uma redução de aproximadamente $2,03 \times 10^{-3}$ para $7,01 \times 10^{-6}$, enquanto, para $g_3(\mathbf{X})$, a amplitude diminui de $9,02 \times 10^{-5}$ para aproximadamente $1,05 \times 10^{-6}$. Essa redução evidencia a diminuição da incerteza estatística associada à estimativa de P_f e reforça a maior precisão proporcionada pelo aumento do número de amostras.

Finalmente, em relação ao tempo de processamento (τ), observa-se, como esperado, um

aumento do custo computacional com o crescimento do número de amostras. Para $g_1(\mathbf{X})$, o tempo de processamento varia de $0,05\,\text{s}$, para $N = 10^3$, para $231,51\,\text{s}$, para $N = 10^8$. Para $g_2(\mathbf{X})$, essa variação ocorre de $0,06\,\text{s}$ para $278,89\,\text{s}$, enquanto, para $g_3(\mathbf{X})$, o tempo aumenta de $0,04\,\text{s}$ para $247,89\,\text{s}$. Portanto, embora o aumento de N proporcione maior precisão e reduza a incerteza das estimativas, ele também implica um aumento significativo do custo computacional.

A Figura 1 apresenta a influência do número de amostras sobre a probabilidade de falha para cada função de estado limite analisada. Nessas figuras, verifica-se que aproximadamente 10^5 amostras são suficientes para produzir estimativas estáveis da probabilidade de falha.

CONCLUSÃO

No presente trabalho, o Método de Monte Carlo (MMC) foi empregado para avaliar a probabilidade de falha associada a três estudos de caso em engenharia química. De modo geral, os resultados obtidos apresentaram boa estabilidade e pouca variação a partir de 10^5 amostras. Quando comparados aos resultados de referência obtidos por Abubakar *et al.* (2015b) usando o FORM (*First-Order Reliability Method*), observou-se uma probabilidade de falha superior e, consequentemente, um índice de confiabilidade inferior. Essas diferenças não estão associadas à falta de convergência do MMC, uma vez que as estimativas permaneceram estáveis com o aumento do número de amostras. Tais discrepâncias podem estar relacionadas às características das funções de estado limite e às diferentes estratégias empregadas pelos dois métodos para a estimativa da confiabilidade.

Os resultados obtidos confirmam a capacidade do MMC de fornecer boas estimativas para os problemas considerados, destacando a importância da análise de convergência e da adequada representação das funções de estado limite na avaliação da confiabilidade.

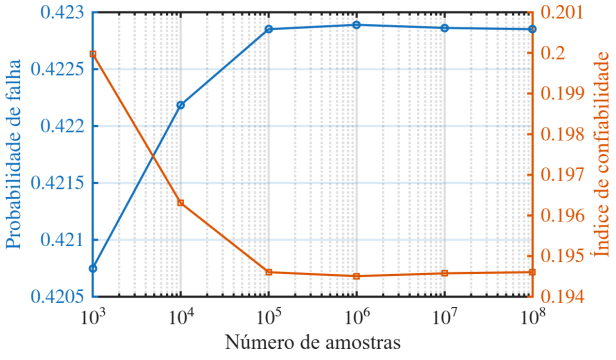
Ressalta-se que, embora não tenham sido considerados estudos de caso envolvendo diferentes tipos de distribuições de probabilidade, a metodologia proposta pode ser estendida a essas situações.

Como trabalhos futuros, pretende-se avaliar outras estratégias de análise de confiabilidade que não dependam de informações de gradiente das funções de estado limite, bem como formular e resolver problemas de projeto sob condições de incerteza.

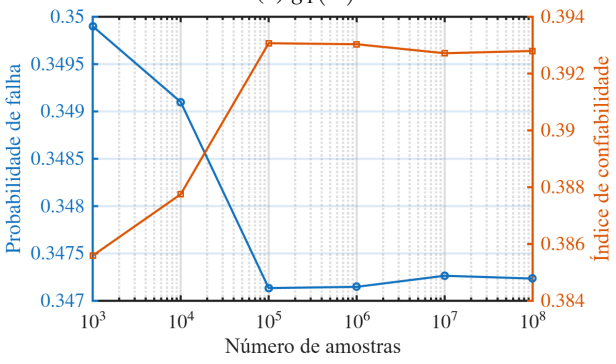
AGRADECIMENTOS

Fran Sérgio Lobato agradece à agência brasileira CNPq pelo apoio financeiro por meio da concessão de uma bolsa de pesquisa (Processo nº 309178/2023-1).

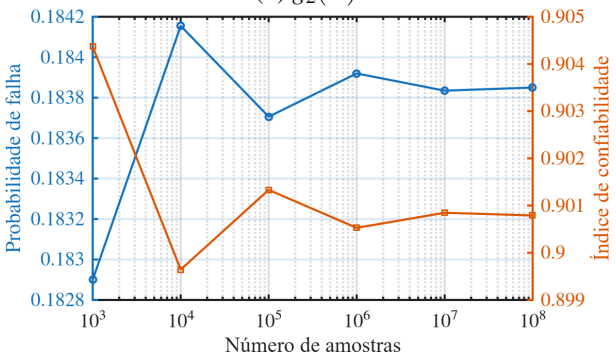
Figura 1: Evolução da probabilidade de falha e do índice de confiabilidade com o aumento no número de amostras para cada função de estado limite.



(a) $g_1(\mathbf{X})$.



(b) $g_2(\mathbf{X})$.



(c) $g_3(\mathbf{X})$.

NOMENCLATURA

C_{PH_3}	concentração da fosfina [mol/m^3]
$C^0_{\text{PH}_3}$	concentração inicial da fosfina [mol/m^3]
$\mathscr{D}_f$	domínio de falha [−]
$\mathscr{D}_s$	domínio seguro [−]
$f_{\mathbf{X}}$	função densidade de probabilidade conjunta das variáveis aleatórias [−]
F	vazão de alimentação no PFR [mol/h] ou vazão volumétrica no trocador de calor [m^3/s]
F_n	vazão de gás natural [kgmol/h] para *Syngas*
F_r	vazão de vapor do reformador [kgmol/h]

$g(\mathbf{X})$	função de estado limite [−]
$g_1(\mathbf{X})$	função de estado limite associada ao problema do reator PFR [−]
$g_2(\mathbf{X})$	função de estado limite associada ao problema do trocador de calor [−]
$g_3(\mathbf{X})$	função de estado limite associada à produção de gás de síntese [−]
HNr	razão hidrogênio–nitrogênio [−]
$\text{IC}_{95\%}$	intervalo de confiança de 95% de P_f [-]
I_f	função indicadora do domínio de falha [−]
k	constante cinética $[h^{-1}]$
N	número de amostras [−]
P	pressão [kPa]
P_f	probabilidade de falha [−]
$\widehat{P}_f$	estimativa da probabilidade de falha [−]
R	confiabilidade [−]
$\widehat{R}$	estimativa da confiabilidade [−]
R_G	constante de gases ideais [Pa m^3/(mol K)]
T	temperatura [K]
T_n	temperatura do gás natural [°C]
V_{RSM}	volume do reator $[m^3]$
x	vetor das variáveis aleatórias [−]
X	vetor das variáveis aleatórias de entrada
X_{PH_3}	conversão da fosfina [−]
β	índice de confiabilidade [−]
$\widehat{\beta}$	estimativa do índice de confiabilidade [−]
δ_{P_f}	desvio padrão (P_f) [−]
ΔT	diferença de temperatura [°C]
μ	média da variável aleatória
$\varepsilon_{\text{PH}_3}$	fator de expansão [−]
ρ	densidade $[kg/m^3]$
σ	desvio padrão da variável aleatória
τ	tempo de processamento [s]
Φ	função de distribuição acumulada da distribuição Normal [−]
Φ^{-1}	função inversa da distribuição Normal [−]

REFERÊNCIAS

ABUBAKAR, U.; SRIRAMULA, S.; RENTON, N. C. Reliability of complex chemical engineering processes. Computers & Chemical Engineering, v. 74, p. 1–14, 2015a. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2014.12.013.

ABUBAKAR, U.; SRIRAMULA, S.; RENTON, N. C. A hybrid method for stochastic performance modelling and optimization of chemical engineering processes. Chemical Engineering Communications, v. 202, n. 2, p. 217–231, 2015b. DOI: 10.1080/00986445.2013.838159.

AU, S. K.; BECK, J. L. Importance sampling in high dimensions. Structural Safety, v. 25, n. 2, p. 139–163, 2003. DOI: 10.1016/S0167-4730(02)00031-7.

BREITUNG, K. Asymptotic approximations for multinormal integrals. Journal of Engineering Mechanics, v. 110, n. 3, p. 357–366, 1984. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9399(1984)110:3(357).

BREITUNG, K.; HOHENBICHLER, M. Asymptotic approximations for multivariate integrals with an application to multinormal probabilities. Journal of Multivariate Analysis, v. 30, n. 1, p. 80–97, 1989. DOI: 10.1016/0047-259X(89)90089-4.

GONZÁLEZ DAN, J. R.; GUIX, A.; MARTÍ, V.; ARNALDOS, J.; DARBRA, R. M. Monte Carlo simulation as a tool to show the influence of the human factor into the quantitative risk assessment. Process Safety and Environmental Protection, v. 102, p. 441–449, 2016. DOI: 10.1016/j.psep.2016.04.024.

HASOFER, A. M.; LIND, N. C. An exact and invariant first order reliability format. Journal of the Engineering Mechanics Division, v. 100, n. 1, p. 111–121, 1974.

MELCHERS, R. E.; BECK, A. T. Structural reliability analysis and prediction. 3. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2018. DOI: 10.1002/9781119266105.

NAJM, H. N.; DEBUSSCHERE, B. J.; MARZOUK, Y. M.; WIDMER, S.; LE MAÎTRE, O. P. Uncertainty quantification in chemical systems. International Journal for Numerical Methods in Engineering, v. 80, n. 6–7, p. 789–814, 2009. DOI: 10.1002/nme.2551.

PAHIJA, E.; HWANGBO, S.; SAULNIER-BELLEMARE, T.; PATIENCE, G. S. Experimental methods in chemical engineering: Monte Carlo. Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 102, n. 10, p. 3308–3321, 2024. DOI: 10.1002/cjce.25374.

PAPAIOANNOU, I.; PAPADIMITRIOU, C.; STRAUB, D. Sequential importance sampling for structural reliability analysis. Structural Safety, v. 62, p. 66–75, 2016. DOI: 10.1016/j.strusafe.2016.06.003.

PHAM, L. T. D.; MINH, L. Q.; PHAM, T. N.; GONCALVES, J. Uncertainty quantification and global sensitivity analysis of complex chemical processes with a large number of input parameters using compressive polynomial chaos. Chemical Engineering Research and Design, v. 115, p. 204–213, 2016. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.09.035.

XXVII JORNADA EM ENGENHARIA QUÍMICA
Universidade Federal de Uberlândia
21 a 26 de setembro de 2026
VII SEMANA DA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS DE CONTROLE TOLERANTE A FALHAS BASEADAS EM SENSORES E ATUADORES VIRTUAIS EM UM SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA

[1] Mariana R. Oliveira, [2] Sérgio M. S. Neiro, [2] Luis C. O. Lopes e [2] Thiago V. Costa

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

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

e-mail: mariana.oliveira2@ufu.br

RESUMO. Este trabalho apresenta uma estratégia de Controle Tolerante a Falhas (FTC) baseada em sensores e atuadores virtuais aplicada ao dispositivo TCLab. A metodologia envolveu identificação experimental, validação de modelo matemático e simulação das técnicas de FTC. Um controlador PID nominal foi projetado e submetido a duas falhas: perda total do sinal de um sensor e bloqueio de um dos atuadores. Os resultados comprovam que a utilização dos módulos virtuais garantiu o mascaramento das falhas (*fault-hiding*), permitindo ao controlador nominal operar sem reajustes na sua estrutura original. As estratégias propostas mantiveram a estabilidade e o rastreamento satisfatório das referências, respeitando as limitações físicas impostas por cada falha. Conclui-se que o FTC aumentou a segurança operacional do sistema, mantendo seu desempenho sem demandar reconfiguração da malha principal.

Palavras-Chave: bloco de reconfiguração, fault-hiding, TCLab, controle PID.

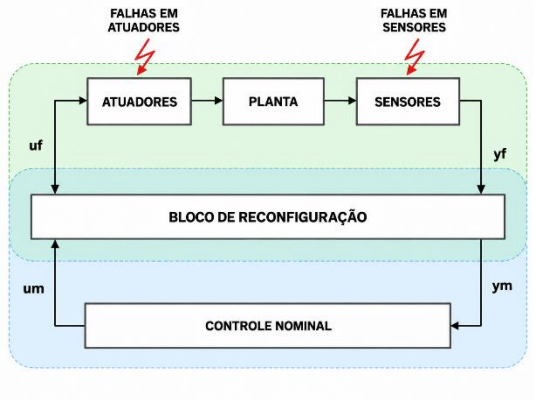
INTRODUÇÃO

Processos industriais operam frequentemente sob condições críticas, onde a confiabilidade da instrumentação é um fator determinante para a segurança e a viabilidade econômica. Na prática industrial, os sistemas de controle convencionais baseados em algoritmos PID foram projetados para manter as variáveis de processo próximas às condições de operação desejadas, rejeitando perturbações e acompanhando mudanças de *setpoint*. No entanto, esses sistemas não foram concebidos para acomodar falhas físicas severas em sensores ou atuadores (Jiang & Yu, 2012). Nesse contexto, quando tais falhas ocorrem, seus efeitos podem ser amplificados pela própria estrutura de realimentação do sistema de controle (*feedback*). Como consequência, pode haver rápida deterioração do desempenho de rastreamento, perda de estabilidade operacional e, em casos extremos, paradas não programadas e comprometimento significativo da segurança da planta (Blanke *et al.*, 2015).

Para superar as limitações do controle clássico diante da ocorrência de falhas, o Controle Tolerante a Falhas (FTC — *Fault-Tolerant Control*) apresenta-se como uma estratégia promissora para preservar a autonomia e o desempenho operacional do processo. Dentre as abordagens existentes, os sistemas FTC ativos destacam-se por utilizar informações provenientes de mecanismos de supervisão, como os sistemas de Detecção e Diagnóstico de Falhas (FDI – *Fault Detection and Diagnosis*), para acomodar ou mitigar os efeitos de anomalias em malha fechada. Uma estratégia inserida nesse contexto é a reconfiguração baseada no princípio de ocultação de falhas (*fault-hiding*), implementada por meio de sensores e atuadores virtuais (Lunze & Richter, 2008). Essa arquitetura explora a redundância analítica do processo para mascarar o efeito da falha, reconstruindo o sinal do sensor ou redirecionando o esforço do atuador, o que permite que o controlador nominal continue operando sem a necessidade de reajuste de seus parâmetros (Richter, 2011).

Conforme ilustrado na Figura 1, a camada de reconfiguração atua como uma interface entre o controlador nominal e a planta física. O bloco recebe a ação do controlador u_m e determina o esforço efetivo u_f a ser aplicado aos atuadores, ao mesmo tempo em que reconstrói a variável medida afetada pela falha y_f, fornecendo ao controlador um sinal y_m compatível com o comportamento nominal do sistema. Embora alguns estudos tenham demonstrado a eficácia e a aplicação prática desses algoritmos (Richter *et al.*, 2007; Blesa & Puig, 2021; Costa *et al.*, 2021; Quadros *et al.*, 2022; Rotondo, 2022), sua validação experimental, especialmente em plataformas de baixo custo capazes de reproduzir desafios representativos da prática industrial, ainda permanece pouco explorada.

Figura 1 – Diagrama de blocos da arquitetura FTC por ocultação de falhas.



Fonte: o autor (2026).

Diante da necessidade de validação empírica que preencha essa lacuna, a utilização de plataformas físicas de *benchmark* torna-se essencial. Nesse cenário, o *Temperature Control Lab* (TCLab) consolidou-se na literatura recente não apenas para o ensino, mas como uma ferramenta robusta para o desenvolvimento e teste de estratégias avançadas, incluindo controladores preditivos e gêmeos digitais (Hedengren & Kantor, 2019; de Moura Oliveira & Boaventura-Cunha, 2020; Park *et al.*, 2020). Em se tratando de uma aplicação experimental, a presença de componentes físicos e do acoplamento térmico entre seus transistores e dissipadores insere desafios práticos que tornam o TCLab uma alternativa de baixo custo para avaliar a viabilidade de arquiteturas FTC complexas.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e avaliar uma estratégia de controle tolerante a falhas baseada em sensores e atuadores virtuais aplicada ao TCLab. A partir da identificação e validação experimental de um modelo matemático do sistema, propõe-se a construção de um ambiente de simulação representativo para analisar o desempenho da estratégia diante de diferentes cenários de falha. Em particular, são consideradas falhas associadas à perda de sensores e ao bloqueio de atuadores, avaliando-se a capacidade da estratégia de controle reconfigurável de preservar a estabilidade da malha de controle e manter um desempenho satisfatório do sistema.

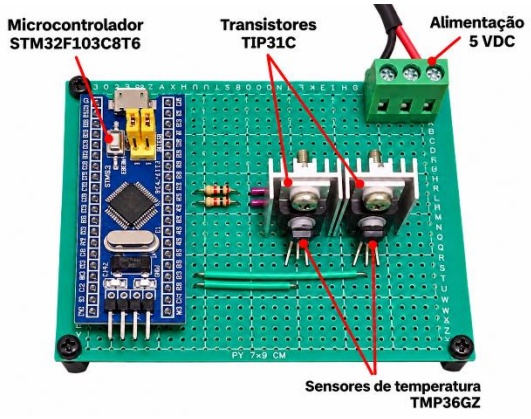
METODOLOGIA

Esta seção detalha os procedimentos adotados para o desenvolvimento e avaliação da estratégia de Controle Tolerante a Falhas. Inicialmente, descrevem-se as características do equipamento físico utilizado (TCLab) e o processo de modelagem que fundamentou a criação do ambiente de simulação. Em seguida, apresenta-se o projeto da malha de controle PID nominal e, por fim, a formulação da arquitetura de supervisão FTC.

Unidade Experimental: TCLab

Os testes experimentais e as etapas de validação deste trabalho foram realizados utilizando como referência o *Temperature Control Lab* (TCLab), proposto por Park *et al.* (2020). Trata-se de um sistema multivariável de controle de temperatura amplamente utilizado tanto no ensino de sistemas de controle quanto na avaliação de novas estratégias de controle. O dispositivo desenvolvido neste trabalho, apresentado na Figura 2, foi implementado a partir de uma placa de desenvolvimento STM32F103C8T6 (Bluepill), integrada a dois transistores TIP31C utilizados como elementos de aquecimento por dissipação de potência e a dois sensores de temperatura TMP36GZ. O sistema foi programado em linguagem de Diagrama de Blocos Funcionais (FBD — Function Block Diagram), conforme a norma IEC 61131-3, utilizando a plataforma OpenPLC. A arquitetura implementada permite ainda a comunicação em tempo real com o ambiente Python por meio do protocolo Modbus RTU.

Figura 2 – Implementação experimental do TCLab em placa de prototipagem



Fonte: o autor (2026).

Identificação dos Parâmetros do Modelo

O modelo do dispositivo de controle de temperatura TCLab é obtido a partir da aplicação de balanços de energia aos elementos aquecedores e aos respectivos sensores de temperatura. Conforme apresentado por Park *et al.* (2020), o modelo é composto por quatro estados, correspondentes às temperaturas dos

aquecedores T_{h1} e T_{h2} e às temperaturas medidas pelos sensores T_1 e T_2. A dinâmica do sistema é descrita pelas Equações 1 – 4:

$$mC_p\frac{dT_{h1}}{dt} = UA(T_\infty - T_{h1}) + e\,\sigma A(T_\infty^4 - T_{h1}^4) + \\ +U_sA_s(T_{h2} - T_{h1}) + \alpha_1 Q_1(t) \quad (1)$$

$$mC_p\frac{dT_{h2}}{dt} = UA(T_\infty - T_{h2}) + e\,\sigma A(T_\infty^4 - T_{h2}^4) + \\ +U_sA_s(T_{h1} - T_{h2}) + \alpha_2 Q_2(t) \quad (2)$$

$$\tau_s\frac{dT_1}{dt} = T_1 - T_{h1} \quad (3)$$

$$\tau_s\frac{dT_2}{dt} = T_2 - T_{h2} \quad (4)$$

em que m e C_p representam, respectivamente, a massa e a capacidade calorífica dos elementos aquecedores, enquanto os parâmetros U e A correspondem ao coeficiente global de transferência de calor e a área de troca térmica com o ambiente, cuja temperatura é dada por T_∞. Os parâmetros ε e σ denotam, respectivamente, a emissividade da superfície e a constante de Stefan–Boltzmann, associadas à transferência de energia por radiação térmica. O termo de acoplamento físico é regido pelo coeficiente U_s e pela área de contato A_s entre as duas zonas. A potência fornecida ao sistema é proveniente de uma fonte de alimentação DC de 5 V, sendo a potência efetivamente aplicada a cada aquecedor representada pelo produto entre o fator de conversão α_i e o sinal de entrada Q_i. Por fim, considera-se a dinâmica associada às temperaturas medidas pelos sensores por meio de equações de primeira ordem, nas quais τ_s representa a constante de tempo de cada sensor de temperatura.

O sistema foi submetido a uma sequência de alterações no sinal de entrada do aquecedor, permitindo capturar a dinâmica do processo em diferentes regiões de operação. Os parâmetros do modelo foram identificados a partir de dados experimentais obtidos em malha aberta, por meio de um procedimento de ajuste baseado na minimização do erro entre as temperaturas medidas experimentalmente e as temperaturas previstas pelo modelo. Durante a etapa de estimação, os parâmetros α_1, α_2, U e U_s foram ajustados, enquanto os demais parâmetros foram fixados conforme os valores apresentados por Park *et al.* (2020).

Estrutura de Controle Nominal

A sintonia do sistema de controle nominal foi realizada com base em modelos simplificados, representados por funções de transferência obtidas a partir de testes experimentais de resposta ao degrau. Os dados de resposta ao degrau foram obtidos a partir de ensaios em malha aberta, nos quais foram aplicados degraus de amplitude igual a 30% ao sinal de entrada dos elementos aquecedores. As respostas de temperatura foram registradas ao longo do tempo e posteriormente ajustadas a modelos de Primeira Ordem com Tempo Morto (FOPDT — *First-Order Plus Dead Time*), conforme função de transferência é dada por:

$$G(s) = \frac{K}{\tau_s + 1}e^{-\theta s} \quad (5)$$

na qual os parâmetros de ganho do processo (K), constante de tempo (τ) e atraso (θ) foram obtidos com o auxílio do aplicativo PIDTuner (2026).

Para o sistema de controle, foram adotados dois controladores PID implementados em sua forma discreta. A sintonia foi realizada a partir das funções de transferência identificadas, utilizando-se o método IMC com parâmetro de projeto $\tau_c = \tau/4$. A escolha desse valor foi baseada no compromisso entre a velocidade de rastreamento da referência e a ocorrência de sobressinal na resposta do sistema em malha fechada.

Para avaliar o desempenho da estratégia de controle tolerante a falhas, foi inicialmente definido um ponto de operação com os sinais de entrada dos dois elementos aquecedores fixados em 50% de sua faixa de atuação, que corresponde valores de 0 a 100%. Nessas condições, foram obtidas temperaturas de regime de aproximadamente 63,7 °C para T_1e 67,5 °C para T_2, valores utilizados como referência para a definição dos cenários de simulação.

No primeiro cenário, simulou-se a perda total do sensor de temperatura primário (T_1), permanecendo apenas o sensor secundário (T_2) disponível para a reconstrução do sinal do sensor em falha o por meio do sensor virtual. No segundo cenário, foi considerada uma falha de bloqueio no atuador secundário (Q_2), durante a realização de mudanças de referência. Nesses cenários, avaliou-se a capacidade da estratégia de reconfiguração de ocultar os efeitos das falhas do controlador nominal e de preservar o desempenho da malha de controle.

Estratégia de Controle Tolerante a Falhas

Em estratégias FTC, o controle reconfigurável corresponde a uma abordagem na qual a estrutura, os parâmetros ou os sinais de entrada e saída do sistema de controle são modificados em resposta à ocorrência de falhas, com o objetivo de preservar a estabilidade e o desempenho do sistema que opera em malha fechada. Neste trabalho, os algoritmos baseados em sensores e atuadores virtuais são implementados na camada de

reconfiguração, responsável por modificar os sinais de entrada e saída da planta e ocultar os efeitos das falhas do controlador nominal, preservando a estrutura de controle previamente implementada. A estratégia adotada baseia-se nas formulações clássicas de sensores e atuadores virtuais propostas por Steffen (2005) e Blanke *et al.* (2015).

Os sensores virtuais são empregados para mitigar os efeitos de falhas associadas à perda de sensores em sistemas operando em malha fechada. Seu princípio de funcionamento consiste em reconstruir o sinal de saída associado ao sensor afetado e fornecer ao controlador nominal um sinal reconfigurado, de modo a ocultar os efeitos da falha. Considerando o modelo linearizado em torno do ponto de operação, a dinâmica de estimação do sensor virtual é descrita na Equação 6.

$$\dot{x}_v = Ax_v + B_m u_m + L\left(y_f - C_f x_v\right) \tag{6}$$

em que x_v representa os estados internos do observador e u_m é a saída do controlador nominal. As matrizes A e B_m compõem o modelo no espaço de estados, C_f é a matriz de medição reduzida e y_f corresponde ao sinal de saída disponível após a ocorrência da falha. O ganho de correção L é projetado visando a alocação de polos no subespaço observável.

No intuito de minimizar o desvio entre o modelo de estimação e a dinâmica real do sistema simulado, adotou-se uma formulação não linear para o sensor virtual baseada em um observador de Luenberger estendido. Nesta abordagem, a predição dos estados passa a ser realizada utilizando a própria função não linear da planta, preservando a mesma estrutura de correção baseada no ganho L, como observado na Equação 7.

$$\dot{x}_v = f(x_v, u_m) + L\left(y_f - C_f x_v\right) \tag{7}$$

No cenário específico de perda do sensor para a temperatura T_1, apenas a medição de T_2 permanece confiável, resultando em $y_f = T_2$ e $C_f = [0 \quad 0 \quad 0 \quad 1]$. Para garantir que o sistema continue operando, o controlador nominal recebe o sinal reconfigurado (y_m) estabelecido pela Equação 8:

$$y_m = C_v x_v + P y_f \tag{8}$$

sendo a matriz de projeção definida como $P = [0 \quad 1]^T$ e $C_v = C - PC_f$.

Consequentemente, o vetor enviado à malha de controle é dado por $y_m = \left[\hat{T}_1 \quad T_2\right]^T$. Assim, o sinal de saída afetado pela falha é substituído pela estimativa ($\hat{T}_1$), enquanto a medição física do sensor saudável é mantida inalterada. Essa arquitetura permite que o controlador nominal atue de forma inalterada frente à falha, cujos efeitos são tratados pela camada de reconfiguração.

De forma análoga, o módulo do atuador virtual atua na reconfiguração da interface entre o controlador nominal e a planta sujeita a falhas no elemento final de controle. A estrutura de reconfiguração nesse caso se baseia nas Equações 9 – 11:

$$\dot{x}_\Delta = \left(A - B_f M\right)x_\Delta + B_m u_m \tag{9}$$

$$u_f = M x_\Delta \tag{10}$$

$$y_m = y_f + C x_\Delta \tag{11}$$

Nestas equações, x_Δ representa o estado interno do atuador virtual, u_m é o sinal de saída proveniente do controlador nominal e u_f é a entrada efetivamente aplicada à planta afetada pela falha. O sinal físico disponível é y_f, enquanto y_m corresponde ao sinal reconfigurado enviado ao controlador nominal. A matriz de entrada da planta sob falha é denotada por B_f, onde a coluna referente ao atuador comprometido é nula para falhas resultantes do bloqueio de atuadores em seus valores nominais.

Cabe ressaltar que o estado $x_\Delta(t) = x_m(t) - x_f(t)$ representa o desvio entre a dinâmica da planta sujeita a falhas nos atuadores e o comportamento nominal desejado. Assim, a realimentação de estados apresentada na Equação 9 tem como objetivo reduzir essa diferença, buscando aproximar a resposta da planta com falha daquela correspondente à operação nominal. Em um cenário ideal, especialmente na presença de atuadores redundantes e de capacidade de atuação suficiente, esse desvio poderia ser reduzido a valores próximos de zero ($x_\Delta \to 0$). Observa-se, ainda, que os efeitos da falha sobre a planta são ocultados do controlador nominal por meio do princípio de *fault-hiding*, conforme indicado na Equação 8. Neste trabalho, o ganho do atuador virtual (M) foi estabelecido por alocação de polos. Na implementação não linear final, a entrada absoluta aplicada é a soma da entrada de desvio com seu valor de estado estacionário ($u_{abs} = u_f + u_{ss}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A etapa de identificação do processo foi realizada visando dois objetivos distintos: a sintonia do controlador e a modelagem do ambiente de simulação. Inicialmente, aplicou-se uma alteração degrau na potência de cada aquecedor separadamente. Esse ensaio, realizado diretamente na planta física do TCLab, permitiu extrair as funções de transferência de primeira

ordem com atraso (FOPDT). As funções de transferência identificadas são dadas por:

$$\frac{T_1(s)}{U_1(s)} = \frac{0{,}37}{236{,}95s + 1} e^{-21{,}08s} \quad (12)$$

$$\frac{T_2(s)}{U_1(s)} = \frac{0{,}19}{301{,}44s + 1} e^{-118{,}65s} \quad (13)$$

$$\frac{T_1(s)}{U_2(s)} = \frac{027}{360{,}68s + 1} e^{-75{,}71s} \quad (14)$$

$$\frac{T_2(s)}{U_2(s)} = \frac{0{,}53}{243{,}58s + 1} e^{-9{,}36s} \quad (15)$$

A partir destas funções de transferência, os parâmetros dos controladores PID (ganho proporcional K_c, tempo integral τ_i e tempo derivativo τ_d) foram calculados utilizando a metodologia IMC, resultando nos valores apresentados na Tabela 1.

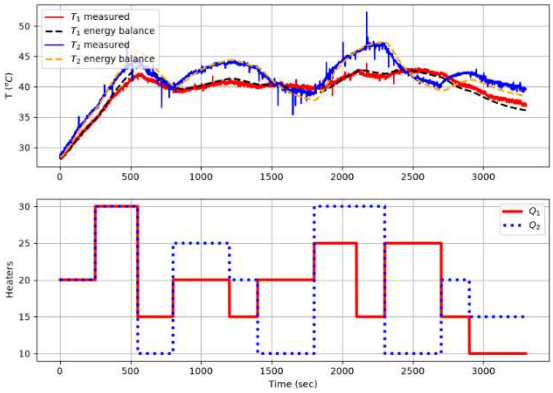
Tabela 1 - Parâmetros de sintonia dos controladores PID

	K_c	τ_i	τ_d
Malha 1	7,96	201,96	0
Malha 2	7,25	235,18	0

Fonte: o autor (2026).

Após garantir a sintonia dos controladores, foi feito o ajuste do modelo matemático de referência aos dados experimentais da planta para compor o ambiente de simulação, realizando-se a estimação específica dos parâmetros α_1, α_2, U, U_s e τ_s. A Figura 3 apresenta o comportamento da temperatura real do sistema em comparação com a predição do modelo, cujos parâmetros foram ajustados com base na minimização do erro entre os dados experimentais e as saídas previstas diante da aplicação de uma sequência de múltiplos degraus de potência. Os valores dos parâmetros ajustados (α_1, α_2, U, U_s e τs) estão apresentados na Tabela 2.

Figura 3 – Comparação entre dados experimentais e o modelo estimado em malha aberta.



Fonte: o autor (2026).

Tabela 2 - Valores dos parâmetros ajustados para o modelo

Parâmetro	Valor	Unidades
α_1	0,004838	W/%
α_2	0,006759	W/%
U	1,0	W/(m²·K)
U_s	32,09	W/(m²·K)
τs	40,8209	s

Fonte: o autor (2026).

Observa-se que as curvas simuladas acompanham de forma satisfatória a dinâmica do equipamento físico ao longo de toda a sequência de degraus. Dessa forma, destaca-se que o modelo ajustado representa fielmente os dados experimentais, consolidando-se como um modelo representativo e confiável para a avaliação das estratégias de controle tolerante a falhas no ambiente de simulação.

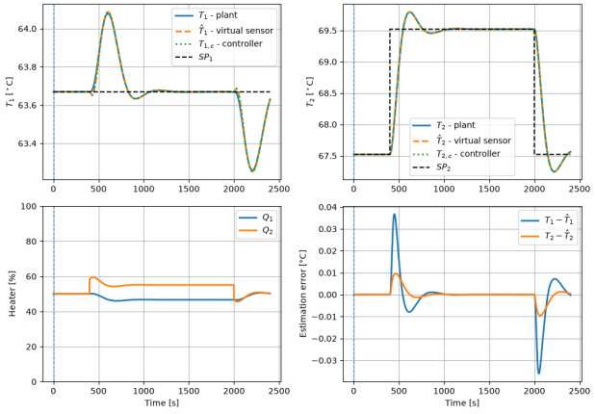
Avaliação da Estratégia de Controle Tolerante a Falhas

A avaliação das técnicas propostas foi realizada com base na simulação do modelo matemático validado do TCLab. Para os cenários de reconfiguração avaliados, foram adotadas as seguintes hipóteses: as falhas são introduzidas no início da simulação ($t = 0\ s$); pressupõe-se a existência de um bloco FDI responsável por indicar a falha e sua extensão; e considera-se que não há atraso temporal entre a ocorrência da falha e a sua respectiva detecção. Cabe ressaltar que essas premissas não limitam a aplicabilidade da técnica na prática, uma vez que falhas severas podem ser detectadas com relativa facilidade.

O desempenho da arquitetura de reconfiguração foi primeiramente validado sob a condição de perda total do sensor de temperatura principal. Cabe destacar que o

mesmo ensaio em malha fechada foi utilizado para os testes de perda de sensor e de bloqueio do atuador. No cenário nominal, a variável controlada T_1 é mantida em uma referência fixa de 63,7 °C, enquanto a referência de T_2 inicia em 67,5 °C, sofre uma alteração em degrau para 69,5 °C no instante $t = 400$ s e retorna à condição inicial em $t = 2000$ s. A Figura 4 ilustra a resposta dinâmica da malha de controle frente à interrupção da medição física de T_1, cenário que exige a atuação contínua do observador de estados (sensor virtual).

Figura 4 – Resposta do sistema operando com o sensor virtual não linear durante variações de referência.



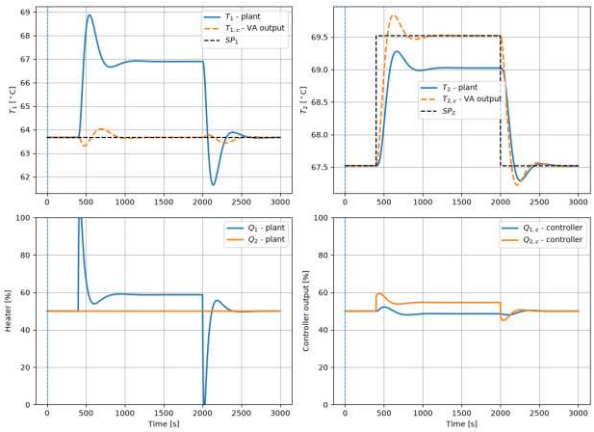
Fonte: o autor (2026).

De acordo com os resultados obtidos, evidencia-se a capacidade do sistema de reconfiguração em reconstruir adequadamente o sinal de realimentação enviado ao controlador. Mesmo perante a perda total da medição física de T_1, o sensor virtual atuou continuamente, fornecendo sinais reconstruídos precisos ($T_{1,c}$ e $T_{2,c}$) que garantiram o rastreamento das referências. Essa ocultação da falha permitiu que o sistema continuasse operando de maneira estável. Além disso, o gráfico inferior esquerdo demonstra que a estratégia de reconfiguração possibilitou manter um comportamento do sistema próximo ao nominal, mesmo sem a presença do sensor físico, permitindo ao controlador calcular o esforço de controle (Q_1 e Q_2) necessário para rejeitar as perturbações dinamicamente induzidas pelo acoplamento térmico da planta, mantendo as temperaturas estabilizadas sem levar os atuadores à saturação prematura.

A precisão da abordagem não linear é atestada pelo gráfico de erro de estimação (inferior direito). A discrepância máxima entre a dinâmica real do equipamento térmico (T_1) e a predição do observador ($\hat{T}_1$) atinge um desvio mínimo de apenas 0,04 °C nos picos transientes, retornando rapidamente a zero. Esse baixo erro evidencia a reduzida divergência de modelagem do sensor virtual adotado, capaz de reconstruir a variável perdida e mascarar a falha, preservando de forma integral a estabilidade e o desempenho de rastreamento do processo.

O segundo cenário de testes validou a arquitetura FTC focada na perda de atuadores. A Figura 5 apresenta o comportamento do sistema submetido à falha completa do atuador secundário (Q_2), o qual permaneceu travado em seu valor de estado estacionário (50% de sua potência nominal) desde o instante inicial da simulação ($t = 0\ s$).

Figura 5 – Resposta do sistema com atuador virtual diante do travamento de Q_2 no estado estacionário.



Fonte: o autor (2026).

A eficácia do princípio de ocultação de falhas (*fault-hiding*) é confirmada pela dinâmica do controlador nominal (gráfico inferior direito), que continua operando normalmente e evolui de maneira estável para atender às variações exigidas na referência, comprovando que a falha é ocultada com sucesso pelo bloco reconfigurador. Neste cenário, o atuador secundário (Q_2) encontra-se bloqueado em seu valor nominal. Como observado nos resultados, o gráfico inferior esquerdo apresenta o esforço de controle efetivamente aplicado aos elementos aquecedores da planta física, enquanto o gráfico inferior direito exibe as saídas comandadas pelo controlador. Para a demonstração do atuador virtual sob a perda desse grau de liberdade, priorizou-se o controle da temperatura T_2. Desse modo, o módulo de reconfiguração utilizou o esforço de controle remanescente do atuador primário (Q_1) para forçar T_2 a seguir sua trajetória. Cabe observar que, ao priorizar o rastreamento de T_2 dispondo de apenas um atuador operacional, impõe-se necessariamente o relaxamento do controle da malha cruzada, sacrificando a manutenção estrita de T_1 em seu respectivo *setpoint*.

Devido a essa sobrecarga imposta a Q_1, a temperatura física da primeira malha (T_1 da planta, gráfico superior esquerdo) sofre fortes desvios, atingindo valores entre 61,5 °C e 69,0 °C. Esse comportamento não

caracteriza uma oscilação, mas sim o efeito do esforço de controle, visto que a temperatura está sendo deliberadamente elevada para que T_2 possa seguir sua trajetória. As saídas reconfiguradas devolvidas à malha de controle ($T_{1,c}$ e $T_{2,c}$) não correspondem às medições reais da planta, mas sim aos sinais mascarados (y_m) percebidos pelo controlador nominal. Ao receber essa retroalimentação reconfigurada, o controlador nominal não toma conhecimento da anomalia física e continua calculando a ação de controle inalterada. Essa arquitetura permite que a malha principal opere de forma estável enquanto o bloco reconfigurador gerencia a deficiência, atendendo aos critérios estabelecidos para a operação sem o esforço de controle completo e garantindo, neste caso estudado, o rastreamento prioritário de T_2. Isso comprova que a dinâmica interna do atuador virtual (x_Δ) absorveu o impacto da perda de manipulação, mascarando a degradação física do equipamento e preservando a estabilidade operacional sem demandar qualquer reajuste (retuning) nos parâmetros do controlador PID.

CONCLUSÃO

A estratégia de Controle Tolerante a Falhas (FTC) demonstrou-se eficaz para manter a operabilidade e a segurança da malha de controle de temperatura do sistema estudado. A metodologia de identificação e validação do processo, utilizando a otimização de múltiplos degraus, garantiu a precisão necessária para a atuação dos módulos de sensor e atuador virtuais durante os testes em simulação.

O sistema de reconfiguração foi capaz de atuar de forma efetiva frente à perda total do sinal do sensor principal. A transição para o sensor virtual de formulação não linear preservou a operação do controlador PID, apresentando um erro de estimação inferior a 0,04 °C nos picos transientes, o que evitou instabilidades e manteve o rastreamento da referência.

A falha simulada no elemento final de controle, caracterizada pelo travamento do atuador secundário em 50% de sua potência, evidenciou tanto a eficácia do algoritmo de ocultação de falhas quanto as limitações inerentes ao processo. O atuador virtual redistribuiu com sucesso o esforço de controle exigindo a compensação do atuador primário, mantendo as saídas reconfiguradas perfeitamente estáveis. No entanto, observou-se que o desempenho prático do método está condicionado aos limites físicos do processo, como a capacidade de compensação do atuador remanescente e o acoplamento térmico da planta. Ainda assim, em todos os cenários, a arquitetura FTC cumpriu seu papel estrutural de impedir uma falha catastrófica e assegurar a governabilidade contínua do sistema térmico. Por fim, conclui-se que os estudos realizados em simulação, com base no modelo calibrado a partir de dados experimentais, apresentaram resultados satisfatórios, consolidando a avaliação experimental dos cenários de reconfiguração como a principal direção prevista para trabalhos futuros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro fornecido pela FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), por meio do Projeto Universal (Processo nº APQ-02534-24).

NOMENCLATURA

A: Área de troca térmica com o ambiente (m²)
A_s: Área de contato térmico entre as duas zonas (m²)
α_i: Fator de conversão de potência do aquecedor i (W/%)
C_p: Capacidade calorífica dos elementos aquecedores (J/(kg·K))
ϵ: Emissividade da superfície (adimensional)
$G(s)$: Função de transferência do processo (adimensional)
K: Ganho do processo (°C/%)
L: Ganho de correção do observador de estados (adimensional)
m: Massa dos elementos aquecedores (kg)
M: Ganho de realimentação do atuador virtual (adimensional)
Q_1: Esforço de controle e potência do aquecedor 1 (%)
Q_2: Esforço de controle e potência do aquecedor 2 (%)
s: Variável complexa de Laplace
σ: Constante de Stefan–Boltzmann (W/(m²·K⁴))
SP_1: Referência (*Setpoint*) da temperatura 1 (°C)
SP_2: Referência (*Setpoint*) da temperatura 2 (°C)
t: Tempo de simulação ou experimento (s)
T_1: Temperatura medida pelo sensor 1 (°C)
T_2: Temperatura medida pelo sensor 2 (°C)
T_{h1}: Temperatura do elemento aquecedor 1 (°C)
T_{h2}: Temperatura do elemento aquecedor 2 (°C)
T_∞: Temperatura ambiente (°C)
τ: Constante de tempo do processo (FOPDT) (s)
τ_c: Parâmetro de sintonia do método IMC (s)
τ_s: Constante de tempo do sensor de temperatura (s)
θ: Tempo morto do processo (s)
u_f: Entrada efetivamente aplicada à planta sob falha (%)
u_m: Saída comandada pelo controlador nominal (%)
U: Coeficiente global de transferência de calor (W/(m²·K))

U_s: Coeficiente de acoplamento térmico (W/(m²·K))
x_v: Estados internos do observador (sensor virtual) (adimensional)
x_Δ: Estado interno do atuador virtual (adimensional)
y_f: Sinal físico de medição disponível após a falha (°C)
y_m: Sinal reconfigurado devolvido ao controlador (°C)
.

REFERÊNCIAS

BLANKE, M.; KINNAERT, M.; LUNZE, J.; STAROSWIECKI, M. **Diagnosis and fault-tolerant control**. 3. ed. Berlim: Springer, 2015.

BLESA, J.; PUIG, V. Fault-tolerant control based on virtual sensors and actuators: A review and recent advances. *Control Engineering Practice*, v. 109, p. 104756, 2021.

COSTA, T. V.; SENCIO, R. R.; OLIVEIRA-LOPES, L. C.; SILVA, F. V. Fault-tolerant control by means of moving horizon virtual actuators: Concepts and experimental investigation. **Control Engineering Practice**, v. 107, p. 104683, 2021.

DE MOURA OLIVEIRA, P. B.; BOAVENTURA-CUNHA. TCLab - Temperature Control Lab in Control Education: A review and practical implementation. **IFAC-PapersOnLine**, v. 53, n. 2, p. 17290-17295, 2020.

HEDENGREN, J. D.; KANTOR, J. Arduino TCLab for Engineering Education: A take-home device for process dynamics and control. **Computers & Chemical Engineering**, v. 129, p. 106516, 2019.

JIANG, J.; YU, X. Fault-tolerant control systems: A comparative study between active and passive approaches. **Annual Reviews in Control**, v. 36, n. 1, p. 60-72, 2012.

LUNZE, J.; RICHTER, J. H. Reconfigurable fault-tolerant control: a tutorial introduction. **European Journal of Control**, v. 14, n. 5, p. 359-386, 2008.

LUNZE, J.; STEFFEN, T. Control reconfiguration after actuator failures. *In*: **5th IFAC Symposium on Fault Detection, Supervision and Safety of Technical Processes (SAFEPROCESS)**, Washington, D.C., 2003.

PARK, J.; MARTIN, R. A.; KELLY, J. D.; HEDENGREN, J. D. Benchmark temperature microcontroller for process dynamics and control. **Computers & Chemical Engineering**, v. 135, p. 106736, 2020.

PIDTUNER. PIDTuner. Disponível em: https://pidtuner.github.io/#/.

QUADROS, M. M.; LEITE, V. J.; PALHARES, R. M. Robust fault hiding approach for T–S fuzzy systems with unmeasured premise variables. **Information Sciences**, v. 589, p. 690-715, 2022.

RICHTER, J. H. **Reconfigurable control of nonlinear dynamical systems: a fault-hiding approach**. Berlim: Springer, 2011.

RICHTER, J. H.; SCHLAGE, T.; LUNZE, J. Control reconfiguration of a thermofluid process by means of a virtual actuator. **IET Control Theory & Applications**, v. 1, n. 6, p. 1606-1620, 2007.

ROTONDO, D. *Fault-hiding and reconfiguration blocks for linear and LPV systems*. Suíça: Springer Nature, 2022.

STEFFEN, T. **Control Reconfiguration of Linear Multivariable Systems**. Berlim: Springer, 2005.

XXVII JORNADA EM ENGENHARIA QUÍMICA
VII SEMANA DA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
Universidade Federal de Uberlândia
21 a 26 de setembro de 2026

COMPARAÇÃO DE MODELOS PARA FILTRAÇÃO ESTÁTICA DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO EM FILTRO HTHP

[1,*]**Gustavo Martins de Almeida,** [2]**Isabel Alves Costa,** [3]**Flávia Marques Fagundes,** [3]**Fábio de Oliveira Arouca,** [3]**Fran Sérgio Lobato e** [3]**João Jorge Ribeiro Damasceno**

[1]*Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia*
[2]*Graduanda da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia*
[3]*Docente da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia*
[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 para correspondência: gustavo.almeida1@ufu.br

RESUMO. Este trabalho compara seis modelos para a filtração estática de cinco fluidos de perfuração em uma prensa de alta pressão e alta temperatura (HTHP), operada a 25 °C. Os 45 ensaios aleatorizados (540 observações) foram analisados em três escalas: M1–M3 por curva, M4–M5 por família e M6 para V_{60} por ensaio. M2 apresentou a menor raiz do erro quadrático médio (RMSE) em 40 curvas, como esperado por ser uma extensão aninhada e mais flexível, mas o Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc) não indicou dominância sistemática entre M1–M3. Na validação por omissão de uma combinação pressão–formulação, M4 superou M5 para BR CARB; em BARITINA, a diferença de 0,016 mL ficou abaixo da resolução de leitura. A análise de variância (ANOVA) detectou efeitos significativos de pressão, formulação e interação, enquanto a superfície quadrática apresentou falta de ajuste para BR CARB. Assim, a escolha do modelo deve ser orientada pelo objetivo descritivo, preditivo ou inferencial.

Palavras-Chave: ajuste estatístico, modelagem não linear, análise de variância, inferência fatorial.

INTRODUÇÃO

A filtração dos fluidos de perfuração limita a invasão da fase líquida na formação e governa a formação da torta. A pressão diferencial, a distribuição de partículas e as propriedades do meio filtrante e da torta condicionam o volume de filtrado e a resposta operacional (Ferguson e Klotz, 1954; Outmans, 1963; Petrobras, 2011). Como a torta pode ser heterogênea e estratificada, sua densidade, porosidade e permeabilidade não podem ser representadas por uma única propriedade nominal do fluido (Elkatatny *et al.*, 2012; Falahati, 2020).

A teoria clássica da filtração em torta sob pressão constante conduz a uma relação quadrática entre tempo e volume e, quando a resistência da torta predomina, à dependência assintótica $V \propto t^{1/2}$ (Ruth, 1935). Os fluidos de perfuração, entretanto, contêm sólidos polidispersos, polímeros e materiais de ponte; a compressibilidade, o bloqueio e a evolução microestrutural podem produzir desvios desse limite (Hermia, 1982; Vryzas e Kelessidis, 2017). A incorporação de aditivos de menor impacto ambiental e de novos agentes obturantes amplia ainda mais a diversidade de respostas (Alsaba *et al.*, 2024; Xiao *et al.*, 2024). Esse cenário justifica comparar uma referência física parcimoniosa, uma generalização empírica e uma formulação fenomenológica mais completa, em vez de assumir uma única relação como universal.

A comparação entre modelos não deve se limitar ao coeficiente de determinação (R^2). Em séries temporais provenientes de ensaios repetidos, a dependência entre observações de uma mesma execução deve ser preservada na análise. Por isso, critérios corrigidos para pequenas amostras, reamostragem por conglomerados e procedimentos de validação por ensaio completo são preferíveis a decisões baseadas apenas no ajuste aparente (Hurvich e Tsai, 1989; Field e Welsh, 2007; Roberts *et al.*, 2017).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é comparar seis modelos em três escalas: M1–M3 para curvas individuais, M4–M5 para generalização por família e M6 para avaliar os efeitos de pressão e formulação sobre V_{60}. A questão central é determinar qual nível de complexidade se sustenta em cada escala, distinguindo-se os objetivos de descrição, previsão e inferência. Como cada densidade nominal também identifica uma formulação específica, não se atribui à densidade um efeito causal isolado.

METODOLOGIA

Base Experimental

Foram estudadas cinco formulações aquosas prontas, fornecidas pela Petrobras e empregadas sem reformulação: BR CARB 9,2, 10 e 11 ppg e BARITINA 9,2 e 9,5 ppg. Como composição e densidade variam conjuntamente, cada nível de densidade identifica uma formulação específica, e não um efeito causal isolado de ρ. Os ensaios foram conduzidos em uma prensa dinâmica de alta pressão e alta temperatura (HTHP) OFITE modelo 170-50, utilizada em modo estático, sem rotação, a 25 °C. Empregou-se o meio filtrante OFITE 170-19/Whatman n. 50, com 63,5 mm de diâmetro e retenção nominal de partículas de 2,7 μm (OFI Testing Equipment, 2017; OFI Testing Equipment, s.d.). A sigla HTHP designa, portanto,

o equipamento; como a temperatura foi mantida em 25 °C, não foram avaliados efeitos térmicos.

As pressões diferenciais de 50, 100 e 150 psi foram definidas como níveis inferior, central e superior, igualmente espaçados no domínio de interesse. Consequentemente, a inferência foi restrita ao intervalo de 50–150 psi. Foram realizados três ensaios em cada uma das 15 condições. Não houve repetições adicionais, seleção de curvas ou exclusão de observações, e a ordem dos ensaios foi aleatorizada.

Em cada execução, carregaram-se 50 mL de fluido na célula. Após a pressurização, aguardaram-se cerca de 5 min para estabilização da pressão. A cronometragem foi iniciada com a abertura da válvula de saída e o início da coleta em uma proveta graduada de 10 mL, com resolução de 0,1 mL, a cada 5 min, entre 5 e 60 min, totalizando 12 medidas por ensaio. O ensaio completo foi a unidade experimental. Ao todo, obtiveram-se 45 ensaios e 540 registros temporais, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Estrutura da base experimental.

Família	ρ (ppg)	Condições	Ensaios	Pontos
BR CARB	9,2; 10; 11	9	27	324
BARITINA	9,2; 9,5	6	18	216
Total	–	**15**	**45**	**540**

Fonte: os autores (2026).

Registrou-se diretamente o volume acumulado de filtrado, em mL, sem duplicação, correção por área ou conversão para volume API. O procedimento do American Petroleum Institute (API) foi adotado apenas como referência operacional para a coleta; os volumes obtidos neste aparato não constituem resultados padronizados de perda de fluido API. A verificação de consistência contemplou estrutura, unidades, monotonicidade temporal, valores ausentes, duplicatas e volumes negativos. Como a primeira observação ocorreu em 5 min, os interceptos extrapolados para $t = 0$ não foram interpretados como *spurt loss*.

Justificativa e Hierarquia dos Modelos

Os modelos foram selecionados para responder a perguntas distintas, conforme a Tabela 2. A hierarquia combina formulações clássicas, extensões empíricas e modelos estatísticos: M1 e M3 derivam da teoria de Ruth; M2 testa uma generalização aninhada; M4 é uma lei de escala proposta neste estudo; M5 combina superfície de resposta e efeito aleatório; e M6 emprega análise de variância fatorial sobre uma resposta independente por ensaio.

Tabela 2 – Papel de cada modelo na estratégia multiescala.

Modelo	Escala	Pergunta e justificativa
M1	Curva	Limite assintótico de Ruth (1935), aplicado à filtração de lamas por Ferguson e Klotz (1954): $t^{1/2}$ é suficiente?
M2	Curva	Generalização empírica aninhada de M1: liberar n melhora o ajuste o suficiente para compensar um parâmetro adicional?
M3	Curva	Forma completa de Ruth (1935): as resistências do meio e da torta são identificáveis?
M4	Família	Lei de escala separável deste estudo, apoiada em Ruth (1935) e Outmans (1963): generaliza entre condições?
M5	Família	Superfície de Box e Wilson (1951) com efeito aleatório de Laird e Ware (1982): termos quadráticos e interações melhoram a previsão?
M6	Ensaio	ANOVA de Fisher (1925), com comparações de Tukey (1949): pressão, formulação e sua interação estão associadas a diferenças em V_{60}?

Fonte: os autores (2026).

Três modelos foram ajustados separadamente às 45 curvas. Para a filtração em torta sob pressão constante, Ruth (1935) deduziu a relação $t = AV^2 + BV$; quando a resistência crescente da torta predomina, o termo quadrático conduz a $V \propto \sqrt{t}$. A dependência com a raiz do tempo também se consolidou na análise da filtração de lamas de perfuração (Ferguson e Klotz, 1954). Assim, M1 representa o limite assintótico clássico, acrescido de um intercepto matemático, conforme a Equação 1:

$$V(t) = a + b\sqrt{t}. \tag{1}$$

M2 é sua extensão empírica aninhada, com $n = 0,5$ sob a hipótese restrita, e é representado pela Equação 2:

$$V(t) = a + Kt^n. \tag{2}$$

M2 não é atribuído a um autor como uma lei clássica independente; neste trabalho, foi adotado como uma generalização fenomenológica de M1. O expoente livre permite detectar desvios da raiz quadrada, mas não identifica, isoladamente, um mecanismo. As leis de bloqueio de Hermia (1982), por exemplo, partem de outra equação diferencial e são empregadas aqui apenas como referência física para a interpretação desses desvios. M1 foi estimado por mínimos quadrados ordinários. M2 foi ajustado diretamente em V por mínimos quadrados não lineares, com oito inicializações, $K > 0$ e $0 < n \leq 3$. M3 corresponde à raiz positiva da equação de Ruth, retém os termos associados às resistências inicial e crescente e foi ajustado no mesmo espaço de resposta, com $A, B \geq 0$, conforme a Equação 3:

$$V(t) = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4At}}{2A}. \tag{3}$$

A raiz do erro quadrático médio (RMSE) e o erro absoluto médio (MAE) foram empregados para resumir

a aderência no conjunto de ajuste. Como M2 contém M1 quando $n = 0{,}5$, seu RMSE de treino não pode aumentar por construção; por isso, eventual redução não foi interpretada como evidência de superioridade preditiva. Para comparar M1–M3, calculou-se também o Critério de Informação de Akaike corrigido para pequenas amostras (AICc). Sob a aproximação de erros gaussianos independentes, o AICc foi calculado pela Equação 4:

$$\mathrm{AICc} = -2\ell + 2K_{\mathrm{AICc}} + \frac{2K_{\mathrm{AICc}}(K_{\mathrm{AICc}}+1)}{N - K_{\mathrm{AICc}} - 1}. \tag{4}$$

Em que K_{AICc} inclui os coeficientes estimados e a variância residual: 3, 4 e 3 parâmetros para M1, M2 e M3, respectivamente. Essa correção é relevante para $N = 12$ (Hurvich e Tsai, 1989). As ordenações de RMSE e MAE foram examinadas pelo teste de Friedman e por testes pareados de Wilcoxon, com correção de Holm (1979), como sínteses descritivas entre as 45 curvas, e não como demonstração de superioridade preditiva. O teste aproximado de soma extra de quadrados para M1–M2 foi exploratório, pois envolveu 45 testes de pequena amostra sem ajuste simultâneo. Os diagnósticos de resíduos, condicionamento e correlações paramétricas não foram utilizados como critérios automáticos de exclusão.

Modelos Globais, Validação e Inferência

M4 foi ajustado separadamente para cada família, por mínimos quadrados não lineares e oito inicializações, como lei de escala normalizada, conforme a Equação 5:

$$V = a + C\left(\frac{t}{t_{\mathrm{ref}}}\right)^{n}\left(\frac{P}{P_{\mathrm{ref}}}\right)^{m}\left(\frac{\rho}{\rho_{\mathrm{ref}}}\right)^{q}. \tag{5}$$

Com $t_{\mathrm{ref}} = 32{,}5$ min, $P_{\mathrm{ref}} = 100$ psi e ρ_{ref} igual à média dos níveis da família. M4 não corresponde a uma equação canônica previamente nomeada, mas a uma síntese proposta neste trabalho. Sua forma separável contém o limite temporal de Ruth (1935) quando $n = 0{,}5$, permite representar a sensibilidade à pressão discutida por Outmans (1963) para filtração estática e dinâmica e incorpora formulação/densidade como covariável empírica. A normalização preserva a escala numérica e permite interpretar n, m e q como elasticidades de $V - a$ no domínio ajustado; esses expoentes representam sensibilidades empíricas, e não leis universais.

M5 segue a metodologia de superfície de resposta introduzida por Box e Wilson (1951) e emprega um polinômio de segunda ordem para representar curvatura local e interações. O modelo foi escrito nas variáveis centradas e escaladas x_t, x_P e x_ρ, conforme a Equação 6:

$$V_{ij} = \beta_0 + \sum_r \beta_r x_{rij} + \sum_r \beta_{rr} x_{rij}^2 + \sum_{r<s} \beta_{rs} x_{rij} x_{sij} + u_j + \varepsilon_{ij}. \tag{6}$$

Em que $u_j \sim N(0, \sigma_u^2)$ é o intercepto aleatório do ensaio j (Laird e Ware, 1982). Nas etapas de validação, as previsões para os ensaios retidos utilizaram apenas a parte fixa do modelo. Para BARITINA, o termo x_ρ^2 foi removido, pois dois níveis não permitem identificar curvatura em densidade. A estrutura aleatória representa a heterogeneidade entre ensaios, mas não substitui uma estrutura completa de correlação residual temporal.

A capacidade preditiva global foi avaliada por validação cruzada agrupada: *leave-one-run-out* (LOOR), com a retirada de um ensaio completo, e *leave-one-condition-out* (LOCO), com a retirada das três réplicas de uma combinação pressão–formulação. Foram realizados 18 e 27 *folds* LOOR e 6 e 9 *folds* LOCO para BARITINA e BR CARB, respectivamente, sem sobreposição entre os conjuntos de treino e teste. A incerteza foi estimada por 1000 reamostragens de ensaios completos dentro de cada condição, preservando-se a dependência intraclasse (Field e Welsh, 2007).

Por fim, M6 empregou a análise de variância (ANOVA) fatorial, cuja formulação moderna remonta a Fisher (1925), conforme a Equação 7:

$$V_{60,ijk} = \mu + P_i + F_j + (PF)_{ij} + \varepsilon_{ijk}. \tag{7}$$

O modelo foi aplicado a uma resposta por ensaio, com a pressão e a formulação como fatores categóricos e a densidade nominal como identificador da formulação. Foram utilizadas três réplicas por célula. O arranjo foi 3×3 para BR CARB e 3×2 para BARITINA. Foram reportados F, p e η_p^2. Quando a interação foi significativa, o procedimento de Tukey (1949) foi aplicado aos efeitos simples, usando-se o erro residual do modelo fatorial: pressões dentro de cada formulação e formulações dentro de cada pressão. Uma superfície quadrática quantitativa foi comparada ao erro puro por meio do teste de falta de ajuste (Montgomery, 2017). As análises utilizaram a semente 20260808, e a verificação computacional incluiu a convergência dos ajustes e a ausência de vazamento de informações entre treino e teste.

Comparabilidade e Salvaguardas Estatísticas

A numeração M1–M6 organiza uma hierarquia de perguntas, e não uma competição única. M1–M3 foram ajustados aos mesmos 12 volumes de cada curva e à mesma variável resposta; somente nesse bloco RMSE, MAE e AICc são diretamente comparáveis. Para um mesmo conjunto de dados e uma mesma definição de verossimilhança, o AICc quantifica o compromisso entre aderência e número de parâmetros (Hurvich e

Tsai, 1989; Burnham e Anderson, 2002). Como foram observados sinais de autocorrelação residual, os valores de AICc dependem da aproximação gaussiana independente adotada e foram interpretados como suporte relativo, não como teste de equivalência. Os modelos individuais, os modelos de família e a ANOVA não foram comparados por AICc, pois diferem quanto à unidade de análise, à estrutura de erro e ao objetivo.

M4 e M5 foram confrontados por validação agrupada porque a questão é preditiva. LOOR estima o desempenho para uma nova réplica de uma condição já representada, enquanto LOCO aproxima a previsão de uma combinação pressão–formulação não observada no ajuste, mas ainda situada entre níveis marginais conhecidos. Nenhum dos dois esquemas valida extrapolações além de 50–150 psi, para novas famílias ou para outras temperaturas. A retirada de pontos temporais isolados colocaria observações do mesmo ensaio nos conjuntos de treino e teste e superestimaria a generalização; por isso, todos os pontos de cada ensaio foram atribuídos conjuntamente a um dos conjuntos (Roberts *et al.*, 2017).

As 12 leituras de uma curva não constituem 12 unidades experimentais independentes. Em M1–M3, elas descrevem cada ensaio, enquanto os contrastes entre modelos utilizam as 45 curvas como blocos. Em M4, a reamostragem e a validação preservam o ensaio como agrupamento. Em M5, o intercepto aleatório representa a heterogeneidade entre ensaios segundo a estrutura de Laird e Ware (1982), embora não modele toda a autocorrelação residual. Em M6, a redução a V_{60} fornece uma observação por ensaio e permite estimar o erro puro com as três réplicas de cada célula.

As três réplicas permitem estimar o erro puro e a variabilidade dentro de cada condição, porém com precisão limitada, intervalos sensíveis a cada ensaio e baixa potência para diagnósticos de resíduos e de falta de ajuste. Além disso, diferenças entre métricas agregadas inferiores à resolução de 0,1 mL da proveta não representam necessariamente vantagens observáveis em uma leitura isolada. Por essa razão, reamostragem, intervalos, tamanhos de efeito e valores de p foram interpretados em conjunto, sem converter ausência de significância em equivalência. O procedimento de Holm controlou a multiplicidade nos contrastes de RMSE/MAE, e o de Tukey, nas comparações de efeitos simples após a detecção de interação. Essa separação entre descrição, previsão e inferência evita selecionar uma equação apenas pelo maior R^2 ou pelo menor erro de treino (Montgomery, 2017).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ajustes Individuais: Descrição e Parcimônia

Os 135 ajustes de M1–M3 convergiram. A Tabela 3 apresenta indicadores calculados no mesmo espaço de resposta. M2 reduziu o RMSE médio em 25,1% em relação a M1 e em 26,2% em relação a M3, além de apresentar o menor valor em 40 das 45 curvas. Essa vantagem mede a aderência no conjunto de treino e é parcialmente estrutural, pois M2 contém M1 e acrescenta um expoente livre. Por essa razão, os contrastes de postos para RMSE e MAE foram interpretados como descrições da ordenação observada, e não como demonstração de superioridade preditiva.

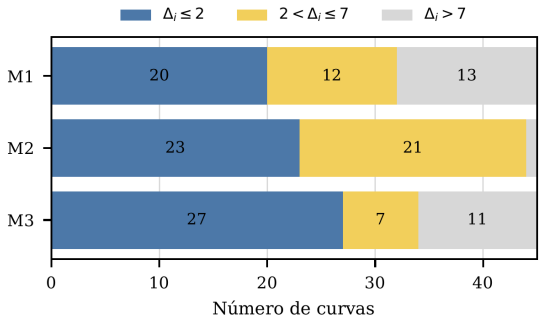
Tabela 3 – Desempenho agregado dos modelos individuais.

Modelo	RMSE	MAE	AICc	Med. Δ_i	$\Delta_i \leq 2$
M1	0,0648	0,0528	-24,00	2,92	20
M2	**0,0485**	**0,0406**	**-26,07**	1,94	23
M3	0,0658	0,0507	-23,94	**0,65**	**27**

RMSE, MAE e AICc: médias de 45 curvas; erros em mL. Med. Δ_i: mediana da diferença para o menor AICc da curva. Fonte: os autores (2026).

A correção para pequenas amostras modifica essa interpretação. Embora M2 tenha apresentado o menor AICc médio, a Figura 1 mostra suporte relevante ($\Delta_i \leq 2$) para M1, M2 e M3 em 20, 23 e 27 curvas, respectivamente. Em 20 das 45 curvas, a diferença entre o melhor e o segundo modelo foi de, no máximo, 2; apenas 6 curvas apresentaram separação superior a 7. O teste global de postos não detectou ordenação sistemática do AICc ($p = 0,936$), resultado que não deve ser interpretado como prova de equivalência. Por família, os RMSE médios de M1/M2/M3 foram 0,0623/0,0472/0,0694 mL em BR CARB e 0,0685/0,0504/0,0603 mL em BARITINA; segundo o AICc, M3 foi mais competitivo em BARITINA. Assim, a vantagem descritiva de M2 não estabelece dominância geral quanto à parcimônia.

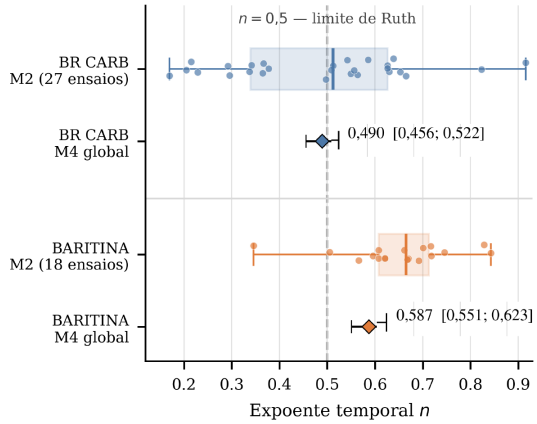
Figura 1 – Suporte relativo de M1–M3 nas 45 curvas segundo Δ_i de AICc.



Fonte: os autores (2026).

No contraste aninhado exploratório entre M1 e M2, 21 curvas apresentaram $p < 0,05$ para a hipótese $n = 0,5$ (12 BR CARB e 9 BARITINA). Como não houve correção simultânea dos 45 testes, essa contagem não sustenta inferência confirmatória. A Figura 2 evidencia ampla dispersão entre os ensaios: a média das estimativas individuais de n foi 0,485 em BR CARB e 0,651 em BARITINA. A coexistência de valores acima e abaixo de 0,5 em BR CARB explica por que a estimativa global pode se aproximar da raiz quadrada sem que todas as curvas obedeçam a esse limite.

Figura 2 – Distribuição das estimativas individuais de n obtidas por M2 e estimativas globais de M4 com IC 95%.



Fonte: os autores (2026).

Os diagnósticos reforçam a necessidade de cautela na interpretação dos parâmetros. Foram sinalizadas possível heterocedasticidade em 15, 5 e 13 curvas e autocorrelação em 19, 7 e 19 curvas para M1, M2 e M3, respectivamente; esses testes têm baixa potência para $N = 12$. Em M2, a correlação absoluta média entre K e n foi 0,984. Além disso, o intercepto foi negativo nas 45 curvas de M1 e em 38 curvas de M2, atingindo -5,05 mL. Como não há observações antes de 5 min, esses valores refletem extrapolação e compensação paramétrica, e não volume físico negativo ou *spurt loss*. A previsão no intervalo medido é, portanto, mais estável do que a interpretação isolada dos coeficientes.

Do ponto de vista físico, a proximidade de desempenho entre M1 e M3 é coerente com sua origem comum. Na equação de Ruth, o termo quadrático representa a resistência crescente da torta, enquanto o termo linear retém a contribuição inicial do meio; quando o primeiro predomina, emerge a dependência com a raiz quadrada (Ruth, 1935). M1 aproxima esse regime com um intercepto livre, enquanto M3 impõe $V(0) = 0$. Como a primeira observação ocorreu em 5 min, os dados não descrevem a região inicial necessária para determinar se o intercepto de M1 corresponde a uma perda instantânea ou apenas compensa a parcela não observada da curva. A comparação indica maior aderência interpolativa de M2, mas não elimina M1 e M3 como referências fisicamente motivadas.

O expoente de M2 tampouco deve ser associado automaticamente a um mecanismo. As leis de bloqueio de Hermia (1982) dependem de hipóteses idealizadas sobre pressão, geometria e retenção de partículas. Em fluidos de perfuração, invasão, deposição e compactação da torta podem coexistir (Ferguson e Klotz, 1954; Outmans, 1963). Assim, estimativas de $n > 0,5$ em BARITINA indicam desvios da raiz quadrada no intervalo medido, mas não distinguem, isoladamente, compressibilidade, alteração da permeabilidade ou contribuição de perda inicial.

De modo semelhante, $0 < m < 0,5$ em M4 representa a resposta líquida à pressão. O aumento de P eleva a força motriz e pode, simultaneamente, compactar uma torta compressível; sem medidas independentes de espessura, porosidade ou permeabilidade, a separação desses efeitos seria especulativa. Técnicas de caracterização da torta, como a tomografia, poderiam fornecer essa conexão mecanística (Elkatatny *et al.*, 2012). A relevância das interações e o confundimento entre densidade e formulação também são coerentes com a literatura que identifica a distribuição de sólidos, os polímeros e os agentes obturantes como determinantes da perda de fluido (Vryzas e Kelessidis, 2017; Alsaba *et al.*, 2024; Xiao *et al.*, 2024). Essas referências sustentam a inclusão da formulação no modelo, mas não conferem interpretação causal aos coeficientes estimados neste experimento.

M4 e M5: Sensibilidades e Generalização

Os parâmetros de M4, estimados por 1000 reamostragens de ensaios completos, são apresentados na Tabela 4. Para BR CARB, estimou-se $n = 0,4896$, cujo intervalo de confiança de 95% (IC 95%) contém 0,5; para BARITINA, todo o intervalo permaneceu acima de 0,5. O expoente de pressão m foi positivo nas duas famílias, mas inferior a 0,5, indicando crescimento sublinear de $V - a$ com P. O expoente q foi negativo; contudo, não representa um efeito causal da densidade, pois densidade e composição variam conjuntamente. Os valores negativos de a correspondem apenas a extrapolações matemáticas para $t = 0$, região não observada.

Tabela 4 – Parâmetros de M4 por bootstrap agrupado.

Família	Parâm.	Estimativa	IC 95% inf.	IC 95% sup.
BR CARB	a	-0,5548	-0,6998	-0,4256
BR CARB	C	2,3898	2,2435	2,5634
BR CARB	n	0,4896	0,4557	0,5225
BR CARB	m	0,2630	0,2353	0,2905
BR CARB	q	-1,6246	-1,7450	-1,4800
BARITINA	a	-0,3955	-0,5058	-0,3014
BARITINA	C	2,3571	2,2484	2,4742
BARITINA	n	0,5875	0,5511	0,6234
BARITINA	m	0,3377	0,3043	0,3688
BARITINA	q	-2,9312	-3,6695	-2,1636

1000/1000 reamostragens convergentes por família. Fonte: os autores (2026).

Em M5, os coeficientes lineares de tempo e pressão foram positivos, enquanto os de densidade/formulação e t^2 foram negativos. Os intervalos bootstrap de β_{tP} foram positivos (BR CARB: 0,093–0,132; BARITINA: 0,141–0,170), e os de $\beta_{t\rho}$, negativos (-0,178 a -0,137; -0,123 a -0,097). Em BARITINA, os coeficientes negativos de P^2 e $P \times \rho$ são compatíveis com o platô observado. Em BR CARB, o intervalo de ρ^2 incluiu zero, e a superfície suave não reproduziu adequadamente a resposta não monotônica de BR CARB 11. A estimativa da variância do intercepto aleatório para BARITINA convergiu para a fronteira, resultando em ajuste singular; por isso, a comparação utiliza a superfície fixa e a validação fora da amostra.

Os resultados de validação são apresentados na

Tabela 5. Em BR CARB, M5 reduziu o RMSE de treino em 6,1%, mas apresentou erro LOCO 87,4% maior do que M4. Em comparação com M5, M4 reduziu o RMSE LOCO de 0,682 para 0,364 mL e elevou R^2_{pred} de 0,320 para 0,807. A superfície mais flexível descreveu melhor as combinações conhecidas, mas não generalizou adequadamente quando uma combinação completa foi retirada. Para BARITINA, M5 reduziu o RMSE LOCO de 0,204 para 0,188 mL; a diferença de 0,016 mL é inferior à resolução de leitura de 0,1 mL. Esse resultado não sustenta preferência prática entre M4 e M5 nessa família.

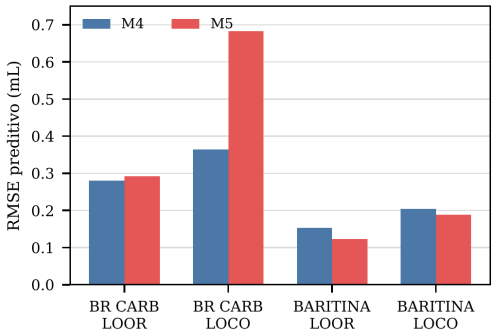
Tabela 5 – Ajuste e validação dos modelos globais.

Família	Modelo	Treino	LOOR	LOCO	R^2_{pred} LOCO
BR CARB	M4	0,253	**0,281**	**0,364**	**0,807**
BR CARB	M5	**0,238**	0,292	0,682	0,320
BARITINA	M4	0,134	0,153	0,204	0,945
BARITINA	M5	**0,101**	**0,123**	**0,188**	**0,953**

Valores de RMSE em mL; previsões de M5 pela superfície fixa. Fonte: os autores (2026).

A diferença entre ajuste e generalização é sintetizada na Figura 3. LOOR avalia a previsão de uma nova réplica em condições conhecidas, enquanto LOCO é mais exigente, pois retira as três réplicas de uma combinação, embora seus níveis marginais permaneçam no domínio de treino. Essa separação evita o vazamento de informações que ocorreria com a divisão aleatória dos 540 pontos temporais (Roberts *et al.*, 2017).

Figura 3 – RMSE preditivo em validação agrupada para M4 e M5.

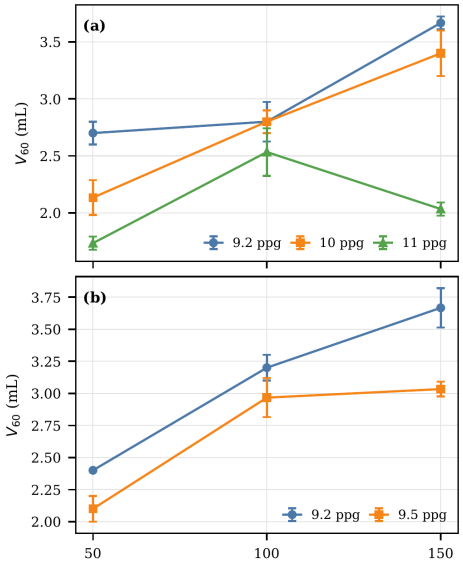


Fonte: os autores (2026).

M6: Interação, Tamanho de Efeito e Falta de Ajuste

A Figura 4 mostra que a resposta à pressão depende da formulação. Em BR CARB 11, a média de V_{60} aumenta de 1,73 para 2,53 mL entre 50 e 100 psi, mas diminui para 2,03 mL a 150 psi. A baixa dispersão entre as três réplicas a 150 psi ($s = 0,058$ mL) indica que o resultado não decorre de uma única observação isolada. BR CARB 9,2 e 10 mantêm comportamento crescente. Em BARITINA 9,5, o incremento entre 100 e 150 psi é de apenas 0,07 mL, em comparação com 0,47 mL para 9,2 ppg. Esses cruzamentos impedem que os efeitos principais sejam interpretados como respostas uniformes.

Figura 4 – Efeito combinado de pressão e densidade/formulação sobre o volume real V_{60}, sem correção API: (a) BR CARB; (b) BARITINA. Barras: média ± desvio-padrão de três ensaios.



Fonte: os autores (2026).

A ANOVA apresentada na Tabela 6 utiliza 27 e 18 unidades experimentais, com 18 e 12 graus de liberdade residuais, para BR CARB e BARITINA, respectivamente. Os efeitos de pressão, formulação e interação foram significativos nas duas famílias. Em BR CARB, a interação apresentou $\eta_p^2 = 0,845$; em BARITINA, o valor foi menor, mas ainda expressivo ($\eta_p^2 = 0,496$). Esses tamanhos de efeito devem ser interpretados dentro da faixa ensaiada e em conjunto com a variabilidade estimada a partir de apenas três réplicas por célula.

Tabela 6 – ANOVA fatorial para V_{60}.

Família	Efeito	$F(df_1, df_2)$	p	η_p^2
BR CARB	Pressão	88,26 (2,18)	$4,97 \times 10^{-10}$	0,907
BR CARB	Formulação	117,42 (2,18)	$4,70 \times 10^{-11}$	0,929
BR CARB	Interação	24,51 (4,18)	$4,47 \times 10^{-7}$	0,845
BARITINA	Pressão	169,33 (2,12)	$1,61 \times 10^{-9}$	0,966
BARITINA	Formulação	58,33 (1,12)	$6,02 \times 10^{-6}$	0,829
BARITINA	Interação	5,90 (2,12)	0,0164	0,496

df_1: efeito; df_2: resíduo. Fonte: os autores (2026).

As comparações de Tukey detalharam a interação. Em BR CARB 9,2, não foi detectada diferença entre 50 e 100 psi, enquanto 150 psi apresentou média superior a ambas ($p \leq 1,02 \times 10^{-6}$). Em BR CARB 10, foram detectadas diferenças entre todos os níveis, em ordem crescente ($p \leq 1,12 \times 10^{-4}$). Em BR CARB 11, 100 psi apresentou média superior a 150 psi ($p = 0,00077$), que, por sua vez, superou 50 psi ($p = 0,037$). A 50 psi, foram detectadas diferenças entre todas as formulações; a 100 psi, nenhuma diferença foi detectada após o ajuste de Tukey; e, a 150 psi, BR CARB 11 apresentou média inferior às demais formulações ($p < 10^{-9}$).

Em BARITINA 9,2, foram detectadas diferenças entre

todas as pressões ($p \leq 0,000518$). Para BARITINA 9,5, 50 psi apresentou média inferior às obtidas a 100 e 150 psi, entre as quais não foi detectada diferença ($p = 0,736$). BARITINA 9,2 apresentou média superior a BARITINA 9,5 nas três pressões ($p = 0,0053$, 0,0213 e $1,12 \times 10^{-5}$).

A redução consistente de V_{60} para BR CARB 11 a 150 psi pode refletir compactação ou rearranjo de uma torta compressível, mas essa interpretação permanece hipotética: sem medidas de espessura, porosidade e permeabilidade, não é possível estabelecer uma relação causal. O teste de falta de ajuste reforça a não linearidade em BR CARB, para o qual $F_{LOF}(3,18) = 25,83$ e $p = 9,64 \times 10^{-7}$. Em BARITINA, obteve-se $F_{LOF}(1,12) = 4,67$ e $p = 0,0517$; como esse teste dispõe de apenas um grau de liberdade e baixa potência, o resultado não comprova adequação. A superfície de resposta deve ser empregada para interpolação local e planejamento, e não para extrapolação.

A estratégia estatística preservou os 45 ensaios, e não as 540 medidas, como unidades experimentais. A reamostragem e a validação retiraram blocos completos, enquanto M6 utilizou uma única resposta por ensaio, evitando pseudorreplicação (Field e Welsh, 2007; Roberts *et al.*, 2017). Os intervalos e os tamanhos de efeito descrevem a variabilidade entre as três execuções de cada condição; não abrangem novos lotes, outras formulações ou temperaturas.

Leitura Integrada para Seleção do Modelo

Os resultados não são contraditórios, pois cada escala define um alvo distinto. M2 oferece maior aderência para descrever curvas já observadas, enquanto M1 e M3 permanecem referências fisicamente motivadas e parcimoniosas. Para prever uma combinação omitida dentro da malha experimental, os resultados sustentam a escolha de M4 em BR CARB. Em BARITINA, a diferença observada entre M4 e M5 não sustenta preferência prática na resolução utilizada. M6 é apropriado para inferir os efeitos sobre V_{60}, desde que pressão e formulação sejam interpretadas conjuntamente em razão da interação.

A seleção orientada pelo objetivo também evita o uso da significância paramétrica como critério preditivo. Em M5, diversos intervalos bootstrap dos coeficientes codificados excluem zero, mas isso não impediu que o erro LOCO de BR CARB quase triplicasse em relação ao erro de treino. Por outro lado, M4 apresenta alta correlação entre C e n, porém generaliza melhor nessa família. Significância, identificabilidade e capacidade preditiva são propriedades relacionadas, mas não equivalentes; a validação deve reproduzir a unidade que se pretende prever.

A interpretação de M6 também deve ser condicionada pela interação. Os efeitos principais correspondem a médias sobre os níveis do outro fator e não autorizam ordenar as formulações independentemente da pressão. Por isso, as conclusões específicas foram baseadas nos efeitos simples com ajuste de Tukey, acompanhados por médias, desvios-padrão e η_p^2.

Os dados sustentam a comparação entre as cinco formulações, nas três pressões e a 25 °C. Contudo, não permitem separar composição e densidade nem identificar *spurt loss*, efeitos térmicos ou mecanismos de compactação; tampouco constituem validação externa para novos lotes ou famílias. Essas fronteiras delimitam o alcance das conclusões sem comprometer a análise do domínio efetivamente ensaiado.

CONCLUSÃO

A comparação multiescala mostrou que o aumento da complexidade pode melhorar o ajuste em determinados níveis, mas não assegura capacidade de generalização. M2 apresentou o menor RMSE em 40 das 45 curvas, resultado esperado para a extensão aninhada mais flexível, enquanto o AICc distribuiu suporte entre M1–M3 e não indicou dominância sistemática. A liberação do expoente aumentou a aderência, mas as formas derivadas de Ruth permaneceram competitivas em parcimônia e interpretação física.

Na escala de família, M4 estimou $n = 0,4896$ para BR CARB, com IC 95% contendo 0,5, e apresentou melhor generalização LOCO. Em BARITINA, a vantagem de M5 foi de apenas 0,016 mL, valor inferior à resolução de leitura e insuficiente para sustentar preferência prática. A ANOVA detectou efeitos significativos de pressão, formulação e interação sobre V_{60} nas duas famílias. A resposta não monotônica de BR CARB 11 e a falta de ajuste da superfície de resposta para BR CARB impedem interpretar a densidade isoladamente ou validar os modelos apenas por R^2 e pela significância dos coeficientes.

Não há uma classificação única para M1–M6, pois seus alvos são distintos. A escolha deve refletir o objetivo: M2 para descrição; M1 e M3 como referências físicas parcimoniosas; M4 para prever combinações omitidas de BR CARB; M4 ou M5, sem preferência prática, para BARITINA; e M6 para inferência fatorial sobre V_{60}. As conclusões se limitam aos fluidos fornecidos, a 50–150 psi e a 25 °C; mecanismos e extrapolações exigem evidências adicionais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Petrobras pelo fornecimento das formulações e à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho. Agradecem, ainda, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro concedido na forma de bolsas.

NOMENCLATURA

A	parâmetro de Ruth	min mL^{-2}
B	parâmetro de Ruth	min mL^{-1}
a	intercepto extrapolado	mL
b	coeficiente da raiz do tempo	mL min$^{-1/2}$
C	coeficiente de amplitude	mL
K	coeficiente de amplitude	mL min^{-n}
m, n, q	expoentes empíricos	–
N, K_{AICc}	observações e parâmetros	–
P	pressão diferencial	psi
t	tempo	min
V	volume acumulado	mL
x_t, x_P, x_ρ	variáveis codificadas	–
u_j	intercepto aleatório do ensaio	mL
β	coeficiente da superfície	mL
ε	erro residual	mL
ρ	densidade nominal	ppg
η_p^2	tamanho de efeito parcial	–

REFERÊNCIAS

ALSABA, M.; ELGADDAFI, R.; ISMAEL, A.; MARAKE, T.; HERSI, A. Laboratory Evaluation to Assess the Performance of a New Eco-Friendly Drilling Fluid Additive. *SPE Conference at Oman Petroleum & Energy Show*, SPE-218758-MS, 2024. DOI: 10.2118/218758-MS.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B*, v. 13, n. 1, p. 1–45, 1951. DOI: 10.1111/j.2517-6161.1951.tb00067.x.

BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. *Model Selection and Multimodel Inference: A Practical Information-Theoretic Approach*. 2. ed. New York: Springer, 2002. DOI: 10.1007/b97636.

ELKATATNY, S. M. M.; MAHMOUD, M. A.; NASR-EL-DIN, H. A. Characterization of Filter Cake Generated by Water-Based Drilling Fluids Using CT Scan. *SPE Drilling & Completion*, v. 27, n. 2, p. 282–293, 2012. DOI: 10.2118/144098-PA.

FALAHATI, N. *Strength of Drilling Fluid Filter Cakes*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - University of Cambridge, Cambridge, 2020.

FERGUSON, C. K.; KLOTZ, J. A. Filtration From Mud During Drilling. *Journal of Petroleum Technology*, v. 6, n. 2, p. 30–43, 1954. DOI: 10.2118/289-G.

FIELD, C. A.; WELSH, A. H. Bootstrapping Clustered Data. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B*, v. 69, n. 3, p. 369–390, 2007. DOI: 10.1111/j.1467-9868.2007.00593.x.

FISHER, R. A. *Statistical Methods for Research Workers*. Edinburgh: Oliver and Boyd, 1925.

HERMIA, J. Constant Pressure Blocking Filtration Laws: Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, v. 60, n. 3, p. 183–187, 1982.

HOLM, S. A Simple Sequentially Rejective Multiple Test Procedure. *Scandinavian Journal of Statistics*, v. 6, n. 2, p. 65–70, 1979.

HURVICH, C. M.; TSAI, C.-L. Regression and Time Series Model Selection in Small Samples. *Biometrika*, v. 76, n. 2, p. 297–307, 1989. DOI: 10.1093/biomet/76.2.297.

LAIRD, N. M.; WARE, J. H. Random-Effects Models for Longitudinal Data. *Biometrics*, v. 38, n. 4, p. 963–974, 1982. DOI: 10.2307/2529876.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. 9. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.

OFI TESTING EQUIPMENT, INC. *Dynamic Filter Press 170-50/170-50-1: Instruction Manual*. Ver. 4.0. Houston, 2017.

OFI TESTING EQUIPMENT, INC. *Filter Paper, 2.5 in (63.5 mm), 2.7 µm, Product Code 170-19*. Houston, s.d.

OUTMANS, H. D. Mechanics of Static and Dynamic Filtration in the Borehole. *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 3, n. 3, p. 236–244, 1963. DOI: 10.2118/491-PA.

PETROBRAS. *Manual de fluidos/Engenharia de Poços*. 1. ed. Rio de Janeiro, 2011.

ROBERTS, D. R.; BAHN, V.; CIUTI, S.; BOYCE, M. S.; ELITH, J.; GUILLERA-ARROITA, G.; HAUENSTEIN, S.; LAHOZ-MONFORT, J. J.; SCHRÖDER, B.; THUILLER, W.; WARTON, D. I.; WINTLE, B. A.; HARTIG, F.; DORMANN, C. F. Cross-Validation Strategies for Data with Temporal, Spatial, Hierarchical, or Phylogenetic Structure. *Ecography*, v. 40, n. 8, p. 913–929, 2017. DOI: 10.1111/ecog.02881.

RUTH, B. F. Studies in Filtration III: Derivation of General Filtration Equations. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 27, n. 6, p. 708–723, 1935. DOI: 10.1021/ie50306a024.

TUKEY, J. W. Comparing Individual Means in the Analysis of Variance. *Biometrics*, v. 5, n. 2, p. 99–114, 1949. DOI: 10.2307/3001913.

VRYZAS, Z.; KELESSIDIS, V. C. Nano-Based Drilling Fluids: A Review. *Energies*, v. 10, n. 4, art. 540, 2017. DOI: 10.3390/en10040540.

XIAO, F.; ZHU, J.; RAN, Q.; LIU, G.; JIANG, G.; ZHAO, Z.; ZHANG, W.; LI, J. Reducing Mud Loss in Drilling Operations with High-Performance Plugging Agent. *Mediterranean Offshore Conference*, SPE-223230-MS, 2024. DOI: 10.2118/223230-MS.

COMPARAÇÃO ENTRE O MÉTODO DAS DIFERENÇAS FINITAS E O MÉTODO ESPECTRAL DE COLOCAÇÃO DE CHEBYSHEV–GALERKIN PARA A SIMULAÇÃO DO ESCOAMENTO DE COUETTE ESFÉRICO

[1],*Gustavo Martins de Almeida, [2]Isabel Alves Costa, [3]Flávia Marquez Fagundes, [3]Fábio de Oliveira Arouca, [3]Fran Sérgio Lobato e [3]João Jorge Ribeiro Damasceno

[1] Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia
[2] Graduanda da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia
[3] Docente da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia

[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 para correspondência: gustavo.almeida1@ufu.br

RESUMO. Neste trabalho, compararam-se duas abordagens numéricas para o escoamento de Couette esférico em regime de Stokes: o Método das Diferenças Finitas (MDF) em formulação conservativa e o Método Espectral de Colocação de Chebyshev–Galerkin (MECG). Para $\alpha = 0{,}50$, o MDF em malha 128×256 apresentou erros relativos ponderados L_2 de $7{,}78 \times 10^{-6}$ para a velocidade e $5{,}77 \times 10^{-5}$ para a tensão cisalhante, e o refinamento até 256×512 confirmou a convergência de segunda ordem. No MECG, a sequência $N_r = 20$–100 reduziu o erro L_2 de $1{,}49 \times 10^{-13}$ para $1{,}26 \times 10^{-14}$. Para $N_r = N_t = 100$, os perfis de velocidade e de torque apresentaram elevada concordância com a solução analítica. O torque médio foi $-3{,}590560$ no MDF e $-3{,}5903916$ no MECG, ante $\Gamma_{an} = -3{,}5903916$. Ambas as formulações preservaram a simetria e a conservação do momento angular. A maior acurácia do MECG neste caso é favorecida pela suavidade da solução e pela representação direta da dependência senoidal, não devendo ser generalizada a problemas mais complexos.

Palavras-Chave: regime de Stokes, torque viscoso, verificação numérica, convergência de malha, solução analítica.

INTRODUÇÃO

O escoamento de Couette esférico constitui um problema canônico da mecânica dos fluidos, amplamente empregado na investigação dos mecanismos de transporte de quantidade de movimento e na verificação de metodologias numéricas (Marcus e Tuckerman, 1987). Esse escoamento desenvolve-se no espaço anular compreendido entre duas esferas concêntricas submetidas à rotação relativa (Arai *et al.*, 2024). Além de fornecer um modelo físico para a transferência viscosa em geometrias curvilíneas, tal configuração permite relacionar diretamente o campo de velocidade azimutal, as tensões cisalhantes e o torque transmitido entre as superfícies, razão pela qual é frequentemente adotada como problema de referência na validação de modelos computacionais.

O estado básico desse escoamento foi investigado analítica e experimentalmente por Munson e Joseph (1971) e por Wimmer (1976), permanecendo como problema de interesse em estudos sobre estabilidade hidrodinâmica, transição para a turbulência e formação de estruturas tridimensionais em escoamentos rotativos (Marcus e Tuckerman, 1987; Yoshikawa *et al.*, 2023; Arai *et al.*, 2024).

No regime estacionário, axissimétrico e puramente azimutal, o problema admite solução analítica exata. Essa característica torna o escoamento de Couette esférico particularmente adequado à *verificação* de métodos numéricos, uma vez que permite quantificar diretamente os erros de discretização, avaliar taxas de convergência e comparar diferentes estratégias de aproximação sem recorrer a soluções de referência obtidas por simulações altamente refinadas (Roache, 1998).

Embora a solução analítica seja conhecida, sua reprodução numérica permanece desafiadora. O operador diferencial em coordenadas esféricas apresenta coeficientes variáveis e termos que exigem tratamento cuidadoso nas vizinhanças dos polos. Ademais, muitas das grandezas de interesse em aplicações, como as tensões cisalhantes e o torque hidrodinâmico, dependem de derivadas espaciais da velocidade ou de integrais sobre superfícies esféricas. Consequentemente, uma aproximação acurada do campo de velocidade não implica, necessariamente, elevada precisão na determinação dessas grandezas derivadas, tampouco assegura a conservação adequada do momento angular.

Ainda que o estado básico possa ser reduzido a uma equação diferencial unidimensional na direção radial, optou-se, neste trabalho, por resolver diretamente

a formulação bidimensional no plano meridional. Tal abordagem impõe ao método numérico a necessidade de reproduzir corretamente a dependência angular da solução, preservar a regularidade nos polos e respeitar a simetria equatorial, propriedades que emergem naturalmente da discretização, sem serem impostas artificialmente no interior do domínio.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho consiste em comparar duas estratégias numéricas independentes aplicadas ao referido problema. A primeira baseia-se no Método das Diferenças Finitas (MDF) conservativas (LeVeque, 2007), com discretização espacial de segunda ordem. A segunda emprega o Método Espectral de Colocação de Chebyshev–Galerkin (MECG) (Canuto *et al.*, 2006), no qual a direção radial é discretizada por colocação de Chebyshev, enquanto a dependência angular é representada por uma formulação de Galerkin em funções base seno. A adoção de duas metodologias com características distintas permite analisar não apenas a precisão das soluções obtidas, mas também comparar diferentes estratégias de discretização para um problema cuja solução analítica é conhecida.

A verificação numérica é conduzida de forma sistemática, mediante a comparação das soluções numéricas com a solução analítica disponível. Avaliam-se os erros associados ao campo de velocidade e às tensões cisalhantes, as ordens observadas de convergência, a recuperação da dependência angular da solução, a preservação da simetria equatorial, o limite de corrotação rígida, a conservação do torque transmitido entre as esferas e a influência da razão entre os raios sobre o desempenho de cada metodologia.

MODELAGEM MATEMÁTICA

Consideram-se duas esferas concêntricas de raios R_i e R_e, que giram com velocidades angulares constantes Ω_i e Ω_e, respectivamente. Admitindo-se um fluido newtoniano e incompressível, em regime permanente de Stokes, axissimétrico, puramente azimutal e com gradiente de pressão nulo, o campo de velocidade é escrito conforme a Equação 1,

$$\boldsymbol{u} = u_\phi(r,\theta)\,\boldsymbol{e}_\phi, \qquad u_r = u_\theta = 0, \tag{1}$$

em que u_ϕ é a componente azimutal da velocidade e $\boldsymbol{e}_\phi$ representa o versor associado à direção azimutal em coordenadas esféricas.

Nessas condições, a componente azimutal da equação de Stokes é dada pela Equação 2 (Bird *et al.*, 2002; White, 2006):

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial u_\phi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial u_\phi}{\partial\theta}\right) - \frac{u_\phi}{r^2\sin^2\theta} = 0. \tag{2}$$

Para a adimensionalização do problema, definem-se os grupos apresentados na Equação 3,

$$\alpha = \frac{R_i}{R_e}, \quad \beta = \frac{\Omega_e R_e}{\Omega_i R_i}, \quad \xi = \frac{r}{R_e}, \quad \eta = \frac{u_\phi}{\Omega_i R_i}, \tag{3}$$

em que α é a razão entre os raios, β a razão entre as velocidades tangenciais impostas, ξ a coordenada radial adimensional e η a velocidade azimutal adimensional. O domínio de solução é definido por $\alpha \le \xi \le 1$ e $0 \le \theta \le \pi$.

Após a substituição das variáveis adimensionais e a multiplicação por ξ^2, obtém-se a forma conservativa empregada nas discretizações (Equação 4),

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi^2\frac{\partial\eta}{\partial\xi}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\eta}{\partial\theta}\right) - \frac{\eta}{\sin^2\theta} = 0, \tag{4}$$

sujeita às condições de não deslizamento e de regularidade polar, expressas na Equação 5,

$$\eta(\alpha,\theta) = \sin\theta, \qquad \eta(1,\theta) = \beta\sin\theta,$$
$$\eta(\xi,0) = \eta(\xi,\pi) = 0. \tag{5}$$

Solução Analítica e Grandezas de Interesse

A solução analítica adotada como referência neste trabalho foi obtida diretamente da equação governante e das condições de contorno, resultando na Equação 6,

$$\eta_{\text{an}} = \left(C_1\xi + \frac{C_2}{\xi^2}\right)\sin\theta, \tag{6}$$

cujas constantes são definidas na Equação 7,

$$C_1 = \frac{\beta-\alpha^2}{1-\alpha^3}, \qquad C_2 = \frac{\alpha^2(1-\alpha\beta)}{1-\alpha^3}. \tag{7}$$

As tensões cisalhantes adimensionais $\widehat{\tau}_{r\phi}$ e $\widehat{\tau}_{\theta\phi}$, normalizadas por $\mu\Omega_i$, são apresentadas nas Equações 8 e 9,

$$\widehat{\tau}_{r\phi} = \frac{\tau_{r\phi}}{\mu\Omega_i} = \alpha\left(\frac{\partial\eta}{\partial\xi} - \frac{\eta}{\xi}\right), \tag{8}$$

$$\widehat{\tau}_{\theta\phi} = \frac{\tau_{\theta\phi}}{\mu\Omega_i} = \frac{\alpha}{\xi}\left(\frac{\partial\eta}{\partial\theta} - \eta\cot\theta\right). \tag{9}$$

As componentes $\widehat{\tau}_{r\phi}$ e $\widehat{\tau}_{\theta\phi}$ representam os fluxos viscosos de momento angular nas direções radial e polar, respectivamente. Para o estado básico do escoamento de

Couette esférico, tem-se $\widehat{\tau}_{\theta\phi} = 0$, de modo que apenas a componente radial contribui para o torque. A partir do momento da tração viscosa sobre uma superfície esférica concêntrica, o torque adimensional é expresso pela Equação 10 (Munson e Joseph, 1971),

$$\Gamma(\xi) = 2\pi\xi^3 \int_0^{\pi} \widehat{\tau}_{r\phi}(\xi,\theta)\sin^2\theta\, d\theta, \tag{10}$$

cuja expressão analítica corresponde a $\Gamma_{\text{an}} = -8\pi\alpha C_2$. O sinal negativo indica que a ação viscosa se opõe ao movimento relativo entre as esferas.

MÉTODO DAS DIFERENÇAS FINITAS

No MDF, o domínio foi discretizado por uma malha estruturada uniforme (ξ_i, θ_j), com $\Delta\xi = (1-\alpha)/N_\xi$ e $\Delta\theta = \pi/N_\theta$. Para o estudo de convergência, adotaram-se as malhas 16×32, 32×64, 64×128, 128×256 e 256×512, mantendo-se $N_\theta = 2N_\xi$. A duplicação simultânea de N_ξ e N_θ reduz ambos os espaçamentos à metade e permite estimar diretamente a ordem observada de convergência. A razão $N_\theta/N_\xi = 2$ não constitui condição universal, mas fornece resolução angular suficiente para os termos geométricos dependentes de $\sin\theta$; sua adequação é confirmada pelo próprio estudo de convergência. A malha 128×256 foi adotada na obtenção dos campos principais, como compromisso entre precisão e custo computacional, ao passo que a malha 256×512 foi empregada como nível adicional de verificação.

A discretização foi aplicada diretamente à forma conservativa da equação governante. Nos pontos internos, os fluxos foram aproximados por diferenças centradas de segunda ordem. Definindo-se os coeficientes da Equação 11,

$$a_W = \frac{\xi_{i-1/2}^2}{\Delta\xi^2}, \qquad a_E = \frac{\xi_{i+1/2}^2}{\Delta\xi^2},$$
$$a_S = \frac{\sin(\theta_{j-1/2})}{\sin(\theta_j)\Delta\theta^2}, \qquad a_N = \frac{\sin(\theta_{j+1/2})}{\sin(\theta_j)\Delta\theta^2}, \tag{11}$$

obtém-se o *stencil* apresentado na Equação 12,

$$a_P\eta_{i,j} - a_W\eta_{i-1,j} - a_E\eta_{i+1,j} - a_S\eta_{i,j-1} - a_N\eta_{i,j+1} = 0, \tag{12}$$

no qual o coeficiente central é dado pela Equação 13,

$$a_P = a_W + a_E + a_S + a_N + \frac{1}{\sin^2\theta_j}. \tag{13}$$

As equações discretizadas não foram avaliadas nos polos, onde as condições de Dirichlet foram impostas diretamente. As condições prescritas nas superfícies esféricas foram incorporadas ao vetor independente. O sistema linear esparso resultante foi resolvido por fatoração direta, por meio da rotina `spsolve` da biblioteca *SciPy* (Virtanen *et al.*, 2020). As derivadas necessárias ao cálculo das tensões foram aproximadas por diferenças centradas de segunda ordem no interior do domínio e por fórmulas unilaterais de mesma ordem nas paredes. O torque foi integrado pela regra dos trapézios; para avaliar sua conservação ao longo do domínio, utilizaram-se as superfícies internas, reservando-se as estimativas nas paredes para a quantificação do desbalanceamento entre os contornos.

MÉTODO ESPECTRAL DE COLOCAÇÃO DE CHEBYSHEV–GALERKIN

No MECG, combinam-se a colocação espectral na direção radial e a formulação de Galerkin na direção angular (Canuto *et al.*, 2006). A coordenada radial $\xi \in [\alpha, 1]$ é discretizada nos pontos de Gauss–Lobatto de Chebyshev, definidos pela Equação 14,

$$\xi_i = \frac{1+\alpha}{2} + \frac{1-\alpha}{2}\cos\left(\frac{i\pi}{N_r}\right), \quad i = 0,1,\ldots,N_r, \tag{14}$$

em que $N_r + 1$ é o número de pontos de colocação. As derivadas radiais são obtidas pela matriz de diferenciação de Chebyshev.

Na direção angular, a solução é aproximada pela expansão de Galerkin em funções seno, expressa na Equação 15,

$$\eta(\xi,\theta) = \sum_{k=1}^{N_m} \widehat{\eta}_k(\xi)\sin(k\theta), \tag{15}$$

em que N_m é o número de modos angulares retidos. Tal expansão satisfaz automaticamente as condições de contorno nos polos. A substituição na equação governante e a projeção de Galerkin produzem equações para os coeficientes modais, discretizadas radialmente por colocação de Chebyshev. As condições de não deslizamento são impostas diretamente em $\xi = \alpha$ e $\xi = 1$. Após a solução dos sistemas lineares, o campo bidimensional é reconstruído, as tensões são obtidas por diferenciação espectral e o torque, pela integração da tensão radial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os estudos numéricos foram conduzidos conforme os procedimentos descritos a seguir:

- no MDF, empregou-se a malha 128×256 na obtenção dos campos principais, ao passo que a

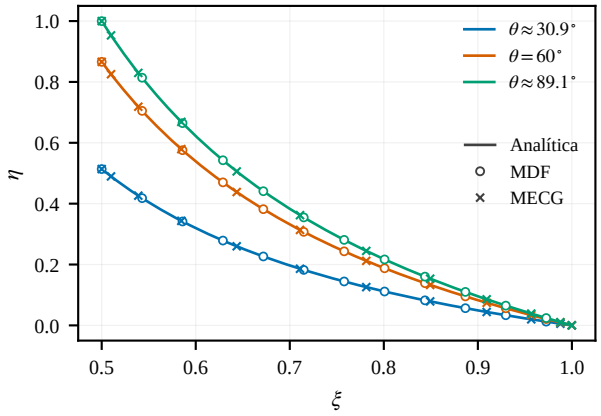
sequência 16×32, 32×64, 64×128, 128×256 e 256×512 foi utilizada na análise de convergência;
- a ordem observada foi calculada por $p = \ln(E_h/E_{h/2})/\ln 2$, com $h = \max(\Delta\xi, \Delta\theta)$;
- a influência geométrica foi avaliada para $\alpha = \{0{,}20, 0{,}40, 0{,}60, 0{,}80, 0{,}90, 0{,}95\}$;
- no MECG, adotaram-se $N_r = \{20, 40, 60, 80, 100\}$ no estudo de refinamento radial e $N_t = 100$ pontos na avaliação angular, sendo os comparativos finais obtidos com $N_r = N_t = 100$;
- as rotinas foram implementadas em *Python*, com o auxílio das bibliotecas *NumPy* e *SciPy* (Harris *et al.*, 2020; Virtanen *et al.*, 2020).

Campo de Velocidade e Recuperação Angular

A Figura 1 compara a solução analítica, o MDF (128×256) e o MECG ($N_r = N_t = 100$) para $\alpha = 0{,}50$ e $\beta = 0$. Uma vez que a malha angular utilizada na avaliação do MECG contém 100 pontos, os perfis apresentados correspondem aos pontos mais próximos dos ângulos nominais de 30°, 60° e 90°, isto é, aproximadamente 30,9°, 60,0° e 89,1°. Para assegurar uma comparação consistente, as curvas analítica e do MDF foram avaliadas nesses mesmos ângulos.

Observa-se boa concordância entre as três soluções. A velocidade aumenta em direção ao plano equatorial, em conformidade com a dependência angular senoidal do estado básico, e decai radialmente da esfera interna para a superfície externa estacionária. A ausência de oscilações ou de extremos internos é compatível com o caráter difusivo do regime de Stokes.

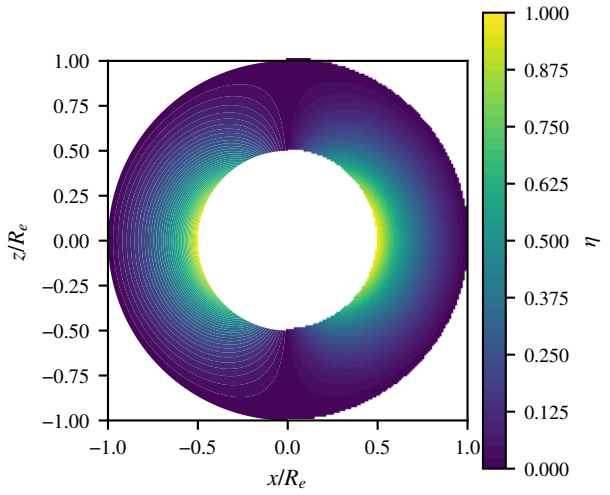
Figura 1: Perfis de η para a solução analítica, o MDF e o MECG em diferentes ângulos polares.



Fonte: os autores (2026).

A Figura 2 apresenta a distribuição de η no plano meridional obtida com o MDF. O valor máximo ocorre no equador da esfera interna, onde a distância ao eixo de rotação e a velocidade tangencial imposta são máximas. A velocidade diminui continuamente em direção à esfera externa e se anula nos polos, como exige a regularidade do campo.

Figura 2: Campo de velocidade na seção meridional obtido com o MDF ($\alpha = 0{,}50$, $\beta = 0$, malha 128×256).



Fonte: os autores (2026).

A Tabela 1 reúne as métricas de verificação para $\alpha = 0{,}50$ e $\beta = 0$, considerando o MDF em malha 128×256 e o MECG com $N_r = N_t = 100$. Os valores do MDF provêm da execução final do algoritmo, ao passo que os do MECG correspondem à formulação espectral empregada na comparação.

Tabela 1: Métricas de verificação das abordagens numéricas.

Métrica	MDF	MECG
Resíduo algébrico	$3{,}19 \times 10^{-15}$	$3{,}70 \times 10^{-12}$
$E_{2,\eta}$	$7{,}78 \times 10^{-6}$	$1{,}25 \times 10^{-14}$
$E_{\infty,\eta}$	$4{,}68 \times 10^{-6}$	$1{,}02 \times 10^{-14}$
$E_{2,\tau}$	$5{,}77 \times 10^{-5}$	$1{,}06 \times 10^{-13}$
$E_{\infty,\tau}$	$1{,}72 \times 10^{-4}$	$8{,}55 \times 10^{-14}$
Recuperação modal	$9{,}30 \times 10^{-7}$	$4{,}04 \times 10^{-5}$
Simetria	$1{,}20 \times 10^{-14}$	$3{,}01 \times 10^{-16}$
Conservação de Γ	$2{,}08 \times 10^{-5}$	$4{,}94 \times 10^{-16}$

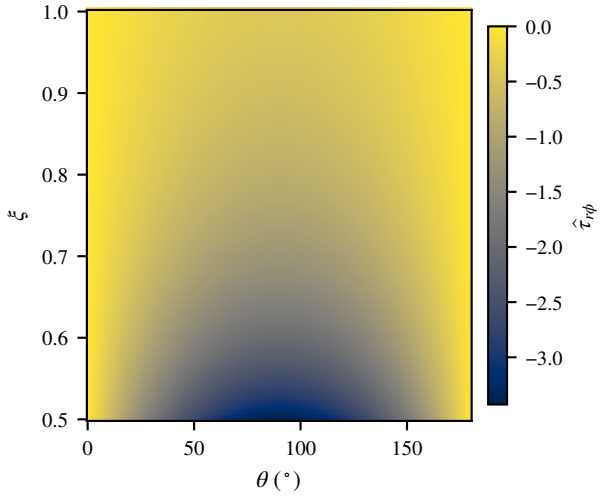
Fonte: os autores (2026).

Os resíduos algébricos são da ordem de 10^{-12} ou inferiores. No MDF, os erros do campo de tensão superam os do campo de velocidade, uma vez que $\widehat{\tau}_{r\phi}$ depende da diferenciação numérica de η. O MECG alcança erros próximos da precisão de máquina para os campos comparados, comportamento compatível com a aproximação global de soluções suaves. O indicador de recuperação modal do MECG é superior ao do MDF, o que reflete o truncamento modal adotado, enquanto os erros de simetria e de conservação de Γ permanecem próximos de zero.

Tensão Cisalhante

O campo de $\widehat{\tau}_{r\phi}$ obtido com o MDF é apresentado na Figura 3. Para $\beta = 0$, a solução analítica fornece $\widehat{\tau}_{r\phi} \propto -\xi^{-3}\sin\theta$. Dessa forma, a tensão é não positiva, atinge seu maior módulo no equador da parede interna, decai rapidamente com o raio e se anula nos polos. A componente $\widehat{\tau}_{\theta\phi}$, nula no estado básico, apresentou valor máximo de $2{,}51 \times 10^{-5}$.

Figura 3: Campo de $\widehat{\tau}_{r\phi}$ para $\alpha = 0{,}50$ e $\beta = 0$ obtido com o MDF.



Fonte: os autores (2026).

Convergência do MDF e do MECG

A Figura 4(a) apresenta os erros relativos L_2 do MDF em função de $h = \max(\Delta\xi, \Delta\theta)$. As curvas de velocidade e de tensão são aproximadamente paralelas à referência $\mathcal{O}(h^2)$, o que confirma a ordem formal de segunda ordem. No par de malhas mais refinadas, as ordens observadas foram $p_\eta = 2{,}000$ e $p_\tau = 2{,}035$.

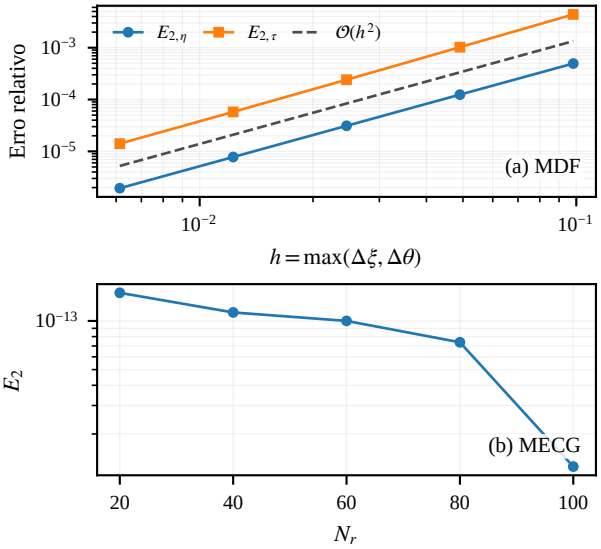
A Figura 4(b) apresenta o erro L do refinamento radial do MECG. Para N = 20–100, o erro caiu de 1,49×10 ¹³ para 1,26×10 ¹⁴. Como os valores já se aproximam da precisão de máquina, não se infere uma ordem algébrica. A elevada acurácia é favorecida pela suavidade da solução e por sua dependência angular senoidal, exatamente representada pelo primeiro modo da base de funções seno. Portanto, essa vantagem não deve ser generalizada a problemas mais complexos.

Conservação do Torque

A comparação de $\Gamma(\xi)$ entre a solução analítica, o MDF e o MECG é apresentada na Figura 5.

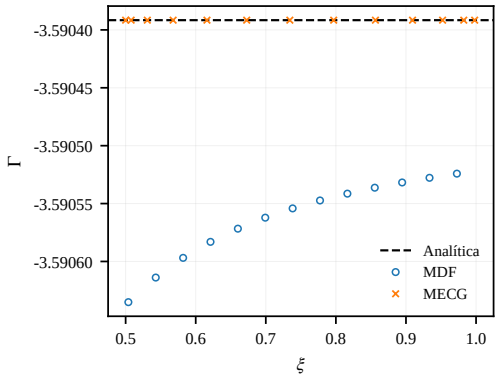
Em regime permanente, o torque deve ser independente da superfície esférica considerada. O MDF forneceu $\overline{\Gamma} = -3{,}590560$, enquanto o MECG resultou em $\Gamma = -3{,}5903916$ ao longo dos 101 pontos radiais. A solução analítica corresponde a $\Gamma_{\text{an}} = -3{,}590391604$, o

Figura 4: Convergência numérica: (a) erros L_2 do MDF e referência $\mathcal{O}(h^2)$; (b) erro L_2 para o refinamento radial do MECG.



Fonte: os autores (2026).

Figura 5: Torque adimensional ao longo de ξ.



Fonte: os autores (2026).

que equivale a um erro relativo de $4{,}70 \times 10^{-5}$ no MDF e da ordem de 10^{-9} no MECG, considerando a precisão dos dados disponíveis.

Avaliou-se, adicionalmente, o limite de corrotação rígida com o MDF em malha 128×256. Nesse regime, o fluido gira como corpo sólido, de modo que as tensões viscosas e o torque devem tender a zero. Obtiveram-se $E_{2,\eta} = 9{,}77 \times 10^{-7}$, $\max|\widehat{\tau}_{r\phi}| = 3{,}15 \times 10^{-5}$, $\max|\widehat{\tau}_{\theta\phi}| = 2{,}51 \times 10^{-5}$ e torque residual de $3{,}08 \times 10^{-5}$, o que confirma a representação adequada desse limite.

Da curva do MDF foram omitidos os dois pontos situados exatamente sobre as paredes, pois neles a derivada radial é obtida por fórmulas unilaterais de segunda ordem, cujas constantes de erro diferem das associadas às aproximações centradas do interior. As

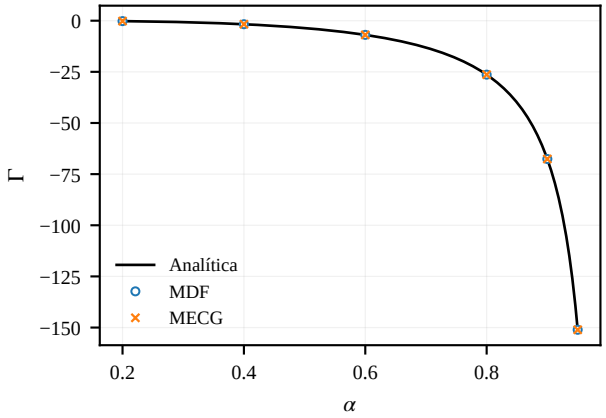
estimativas nas paredes foram mantidas no cálculo do desbalanceamento entre contornos, igual a $1{,}46 \times 10^{-4}$.

Influência do Parâmetro α

A Figura 6 apresenta a variação do torque com a razão entre os raios para $\beta = 0$. Nesse caso, o torque analítico reduz-se à Equação 16,

$$\Gamma_{\text{an}} = -\frac{8\pi\alpha^3}{1-\alpha^3}. \tag{16}$$

Figura 6: Torque adimensional em função de α: solução analítica, MDF e MECG.



Fonte: os autores (2026).

Os resultados das duas técnicas acompanham a curva analítica em todo o intervalo investigado. Para os seis valores de α avaliados com o MECG, as diferenças relativas em relação à expressão analítica permanecem da ordem de 10^{-8} ou inferiores, considerando a precisão decimal dos dados disponíveis. Do ponto de vista físico, o módulo do torque cresce rapidamente quando $\alpha \to 1$, pois a redução da folga intensifica o gradiente de velocidade e, por conseguinte, as tensões viscosas necessárias para sustentar o movimento relativo.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, compararam-se duas formulações numéricas para o estado básico do escoamento de Couette entre esferas concêntricas em regime de Stokes. No MDF, a equação bidimensional no plano (ξ, θ) foi resolvida diretamente por diferenças finitas conservativas de segunda ordem, ao passo que o MECG combinou colocação radial de Chebyshev e expansão angular de Galerkin.

O refinamento de malha do MDF confirmou a convergência de segunda ordem, com $p_\eta = 2{,}000$ e $p_\tau = 2{,}035$ no par de malhas mais refinadas. Na malha 128×256, os erros L_2 foram de $7{,}78 \times 10^{-6}$ para η e de $5{,}77 \times 10^{-5}$ para $\widehat{\tau}_{r\phi}$. No MECG, a sequência $N_r = 20$–100 produziu erros L_2 entre $1{,}49 \times 10^{-13}$ e $1{,}26 \times 10^{-14}$, o que evidencia a elevada acurácia do método para a solução suave considerada.

A conservação do momento angular constituiu uma verificação complementar. O torque médio obtido pelo MDF foi de $-3{,}590560$, enquanto o MECG forneceu $-3{,}5903916$ e a solução analítica corresponde a $-3{,}590391604$. O estudo da influência de α evidenciou, ainda, o crescimento do módulo do torque com a redução da folga entre as esferas, comportamento reproduzido por ambos os métodos. O teste de corrotação rígida resultou em resíduos reduzidos de tensão e de torque, o que reforça a consistência da implementação do MDF.

Conclui-se que ambas as abordagens reproduziram adequadamente o problema de referência. O MDF manteve discretização local, conservativa e de ordem verificável. O MECG foi mais acurado neste caso, favorecido pela suavidade da solução e pela representação exata de sua dependência angular senoidal pelo primeiro modo de Galerkin. Essa vantagem é específica deste benchmark e não deve ser generalizada a problemas mais complexos. Os resultados fornecem base para extensões a regimes e geometrias mais complexos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Petrobras e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio à pesquisa, bem como à Faculdade de Engenharia Química e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo suporte acadêmico e institucional.

NOMENCLATURA

a_P	coeficiente central do *stencil* [−]
a_W, a_E	coeficientes radiais do *stencil* [−]
a_S, a_N	coeficientes angulares do *stencil* [−]
C_1, C_2	constantes da solução analítica [−]
E_2	erro relativo ponderado [−]
E_∞	erro relativo máximo [−]
h	tamanho característico da malha [−]
N_m	número de modos angulares [−]
N_r	número de intervalos de colocação radial [−]
N_t	número de pontos da malha angular [−]
N_ξ	número de intervalos radiais do MDF [−]
N_θ	número de intervalos angulares do MDF [−]
p	ordem observada de convergência [−]
r	coordenada radial [m]
R_e	raio da esfera externa [m]
R_i	raio da esfera interna [m]
u_ϕ	velocidade azimutal [m s^{-1}]
α	razão entre os raios, R_i/R_e [−]
β	razão entre as velocidades tangenciais [−]

Γ	torque adimensional [−]
η	velocidade azimutal adimensional [−]
θ	ângulo polar [rad]
μ	viscosidade dinâmica [Pa s]
ξ	coordenada radial adimensional [−]
$\tau_{r\phi}$	tensão radial–azimutal [Pa]
$\tau_{\theta\phi}$	tensão polar–azimutal [Pa]
$\widehat{\tau}_{r\phi}$	tensão radial–azimutal adimensional [−]
$\widehat{\tau}_{\theta\phi}$	tensão polar–azimutal adimensional [−]
ϕ	ângulo azimutal [rad]
Ω_e	velocidade angular da esfera externa [s^{-1}]
Ω_i	velocidade angular da esfera interna [s^{-1}]

REFERÊNCIAS

ARAI, I.; ITANO, T.; SUGIHARA-SEKI, M. Revisiting visualization of spiral states in a wide-gap spherical Couette flow. Acta Mechanica, v. 235, p. 7441–7452, 2024. DOI: 10.1007/s00707-024-04098-4.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Transport Phenomena. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 895 p., 2002.

CANUTO, C.; HUSSAINI, M. Y.; QUARTERONI, A.; ZANG, T. A. Spectral Methods: Fundamentals in Single Domains. Berlin: Springer, 2006. DOI: 10.1007/978-3-540-30726-6.

HARRIS, C. R.; MILLMAN, K. J.; VAN DER WALT, S. J.; GOMMERS, R.; VIRTANEN, P.; COURNAPEAU, D.; WIESER, E.; TAYLOR, J.; BERG, S.; SMITH, N. J.; KERN, R.; PICUS, M.; HOYER, S.; VAN KERKWIJK, M. H.; BRETT, M.; HALDANE, A.; FERNÁNDEZ DEL RÍO, J.; WIEBE, M.; PETERSON, P.; GÉRARD-MARCHANT, P.; SHEPPARD, K.; REDDY, T.; WECKESSER, W.; ABBASI, H.; GOHLKE, C.; OLIPHANT, T. E. Array programming with NumPy. Nature, v. 585, p. 357–362, 2020. DOI: 10.1038/s41586-020-2649-2.

LEVEQUE, R. J. Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations: Steady-State and Time-Dependent Problems. Philadelphia: SIAM, 356 p., 2007. DOI: 10.1137/1.9780898717839.

MARCUS, P. S.; TUCKERMAN, L. S. Simulation of flow between concentric rotating spheres. Part 1. Steady states. Journal of Fluid Mechanics, v. 185, p. 1–30, 1987. DOI: 10.1017/S0022112087003069.

MUNSON, B. R.; JOSEPH, D. D. Viscous incompressible flow between concentric rotating spheres. Part 1. Basic flow. Journal of Fluid Mechanics, v. 49, n. 2, p. 289–303, 1971. DOI: 10.1017/S0022112071002064.

ROACHE, P. J. Verification and Validation in Computational Science and Engineering. Albuquerque: Hermosa Publishers, 446 p., 1998.

VIRTANEN, P.; GOMMERS, R.; OLIPHANT, T. E.; HABERLAND, M.; REDDY, T.; COURNAPEAU, D.; BUROVSKI, E.; PETERSON, P.; WECKESSER, W.; BRIGHT, J.; VAN DER WALT, S. J.; BRETT, M.; WILSON, J.; MILLMAN, K. J.; MAYOROV, N.; NELSON, A. R. J.; JONES, E.; KERN, R.; LARSON, E.; CAREY, C. J.; POLAT, İ.; FENG, Y.; MOORE, E. W.; VANDERPLAS, J.; LAXALDE, D.; PERKTOLD, J.; CIMRMAN, R.; HENRIKSEN, I.; QUINTERO, E. A.; HARRIS, C. R.; ARCHIBALD, A. M.; RIBEIRO, A. H.; PEDREGOSA, F.; VAN MULBREGT, P.; SCIPY 1.0 CONTRIBUTORS. SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python. Nature Methods, v. 17, p. 261–272, 2020. DOI: 10.1038/s41592-019-0686-2.

WHITE, F. M. Viscous Fluid Flow. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 629 p., 2006.

WIMMER, M. Experiments on a viscous fluid flow between concentric rotating spheres. Journal of Fluid Mechanics, v. 78, n. 2, p. 317–335, 1976. DOI: 10.1017/S0022112076002462.

YOSHIKAWA, K.; ITANO, T.; SUGIHARA-SEKI, M. Numerical reproduction of the spiral wave visualized experimentally in a wide-gap spherical Couette flow. Physics of Fluids, v. 35, 034110, 2023. DOI: 10.1063/5.0144365.

CONTROLE HÍBRIDO DE UM CIRCUITO DE MOAGEM SAG COM HIDROCICLONES BASEADO EM APRENDIZADO POR REFORÇO PROFUNDO

[1] **Ângelo Fernandes Diniz,** [2]**Thiago Vaz da Costa,** [2]**Claudio Roberto Duarte,** [2]**Luís Cláudio Oliveira-Lopes**

[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: lcol@ufu.br

RESUMO. Este trabalho avalia agentes de Aprendizado por Reforço Profundo (DRL) para o controle de um circuito de moagem semiautógena (SAG) com hidrociclones. PPO, SAC e TD3 controlam três variáveis contínuas (alimentação de minério, água no poço e vazão aos ciclones), enquanto o número de hidrociclones ativos é obtido por quantização externa da quarta ação contínua. Os controladores foram avaliados sob perturbações na dureza e granulometria do minério e comparados a um HNMPC. O TD3 apresentou o menor erro integrado de rastreamento do produto (ISE_{PSE}=0,0216), enquanto o PPO apresentou a maior produção média (69,506 t/h). Os resultados de simulação indicam que políticas DRL associadas à quantização de decisões discretas constituem uma alternativa promissora para o controle de circuitos de moagem com dinâmica híbrida.

Palavras-Chave: processamento mineral, hnmpc, ppo, sac, td3.

INTRODUÇÃO

Circuitos de moagem e de classificação exercem forte influência sobre a taxa de produção, a demanda energética e a distribuição granulométrica do produto em plantas de processamento mineral. O sistema de malha fechada abordado neste trabalho, ilustrado na Figura 1, é composto por um moinho semiautógeno (SAG), um poço de bombeamento (*sump*) e uma bateria de hidrociclones (Botha *et al.*, 2018). O controle unificado desse arranjo é notoriamente desafiador devido à natureza altamente não linear dos fenômenos de quebra e transporte, ao forte acoplamento entre variáveis, como a carga do moinho (J_T), o volume do poço ($SVOL$) e a densidade de alimentação do ciclone (CFD), e às contínuas perturbações inerentes ao processo, tais como variações na dureza do minério e na distribuição granulométrica da alimentação.

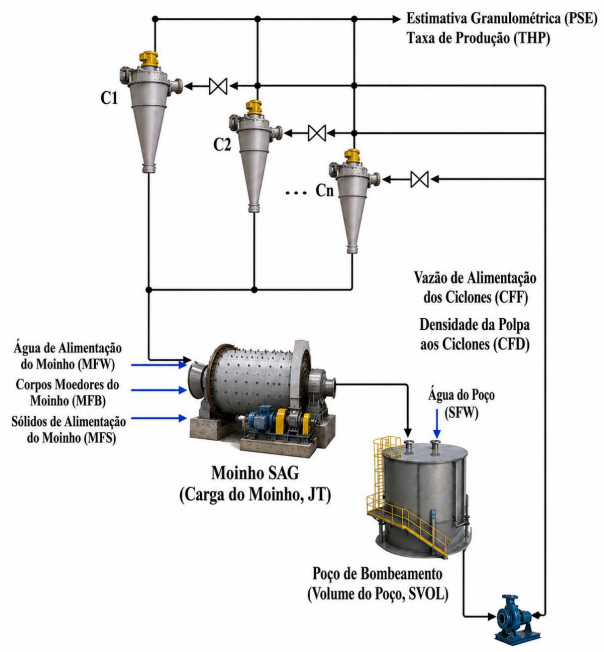
Estratégias avançadas, como o Controle Preditivo Baseado em Modelo Não Linear (NMPC), têm sido amplamente estudadas para lidar com tais interações multivariáveis e restrições operacionais, ajustando continuamente as vazões de água e de alimentação (Botha *et al.*, 2018).

O trabalho pioneiro desenvolvido por Botha *et al.* (2018) expandiu essa abordagem ao propor um NMPC híbrido (HNMPC), um controlador capaz de manipular simultaneamente as variáveis contínuas e as dinâmicas discretas do circuito, especificamente o acionamento e o desligamento das unidades individuais na bateria de hidrociclones. Essa capacidade híbrida permitiu antecipar distúrbios, aumentando a estabilidade do processo e elevando a taxa de produção. Contudo, o desempenho e a aplicabilidade de controladores preditivos dependem intrinsecamente da alta fidelidade do modelo matemático fenomenológico empregado e da resolução de problemas de otimização em tempo real que exigem elevado esforço computacional a cada intervalo de amostragem.

Como alternativa aos controladores baseados em otimização online, métodos de Aprendizado por Reforço Profundo (DRL) têm sido investigados em processamento mineral. Hallén *et al.* (2019) aplicaram RL ao controle de circuitos de moagem, enquanto Van Niekerk *et al.* (2025) empregaram PPO no ajuste de controladores multivariáveis. Aplicações recentes também demonstram a expansão do DRL para outras operações de processamento mineral. Canales *et al.* (2024) investigaram o controle de lixiviação em pilhas por DRL, enquanto Wang *et al.* (2026) empregaram aprendizado por reforço profundo multiobjetivo na otimização integrada de moagem e flotação. Esses desenvolvimentos reforçam o potencial da abordagem para sistemas minerais não lineares e multivariáveis,

embora a coordenação explícita entre decisões contínuas de processo e configurações discretas de equipamentos permaneça comparativamente pouco explorada.

Figura 1 – Representação esquemática do circuito de moagem semiautógena (SAG) com bateria de hidrociclones.



Fonte: Adaptado de Botha *et al.* (2018).

Entretanto, problemas que combinam ações contínuas e discretas exigem tratamento específico; estratégias como P-DQN, H-PPO e AD-SAC foram propostas para espaços de ação parametrizados ou híbridos (Xiong *et al.*, 2018; Fan *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2023). Permanece, contudo, pouco explorada a coordenação entre vazões contínuas e a configuração discreta de hidrociclones em circuitos SAG.

Neste contexto, este trabalho avalia PPO, SAC e TD3 no controle de um circuito SAG–hidrociclones, considerando três ações contínuas (MFO, SFW e CFF) e uma decisão operacional discreta (N_{cyc}). Nas implementações propostas, N_{cyc} é obtido por quantização determinística de uma quarta saída contínua, com restrição temporal de chaveamento. As políticas são avaliadas sob perturbações de dureza, granulometria e especificação do produto e comparadas a um HNMPC híbrido de referência.

METODOLOGIA

O circuito de moagem simulado é modelado por meio de um balanço populacional fenomenológico não linear, que descreve, de forma compacta e acoplada, as dinâmicas do moinho SAG, do poço de bombeamento (*sump*) e da bateria de hidrociclones (Botha *et al.*, 2018). O objetivo primário de controle é assegurar que uma determinada porcentagem do minério moído fique abaixo do tamanho especificado, além de estabilizar a operação física da planta e maximizar a produção.

Para isso, as principais variáveis controladas (CVs) selecionadas foram a fração de enchimento do moinho (J_T), o volume de polpa no poço ($SVOL$) e a estimativa do tamanho de partícula do produto (PSE). Como variáveis manipuladas (MVs) contínuas, o sistema ajusta a taxa de alimentação de minério ao moinho (MFO), a vazão de água adicionada ao poço (SFW) e a vazão total de alimentação de polpa para os ciclones (CFF). A formulação híbrida de controle também insere uma variável manipulada discreta: o número de hidrociclones ativos na bateria (N_{cyc}), permitindo variar dinamicamente a capacidade de classificação.

Formulação do Aprendizado por Reforço Profundo

O problema de controle foi formulado como um Processo de Decisão de Markov (MDP). A definição detalhada do vetor de observação, das ações, da função de recompensa e dos hiperparâmetros empregados em PPO, SAC e TD3 é apresentada a seguir.

Foram avaliados três algoritmos de aprendizado baseados no estado da arte: *Proximal Policy Optimization* (PPO) (Schulman *et al.*, 2017), *Soft Actor-Critic* (SAC) (Haarnoja *et al.*, 2018) e *Twin Delayed Deep Deterministic Policy Gradient* (TD3) (Fujimoto *et al.*, 2018). Para suportar o mapeamento das políticas não lineares, a arquitetura das redes neurais (funções *actor* e *critic*) foi definida com duas camadas ocultas de 256 neurônios cada, utilizando a função de ativação ReLU (Unidade Linear Retificada) e o otimizador Adam.

Implementação dos agentes DRL e tratamento da ação híbrida

O problema de controle foi implementado em linguagem Python em ambiente construído segundo a interface do Gymnasium (versão 1.3.0) e acoplado ao modelo fenomenológico não linear do circuito SAG–poço de bombeamento–hidrociclones implementado em CasADi (versão 3.7.2). As equações diferenciais do processo foram discretizadas por um esquema de Runge–Kutta de quarta ordem, com quatro subpassos internos e período de amostragem de 10 s. O estado físico do modelo possui oito componentes, correspondentes aos inventários de água, sólidos, finos, rochas e corpos moedores no moinho e no poço.

O estado e as ações nominais de inicialização foram, respectivamente, $\mathbf{x}_0 = [4,6295;\ 4,6533;\ 0,9611;\ 1,9946;$

$8,2321$; $6,8636$; $3,1364$; $0,6478]$ e $\mathbf{u}_0 = [65,0$; $140,47$; $374,0]$.

Durante o treinamento, cada episódio foi iniciado com uma perturbação uniforme de $\pm 5\%$ em cada um dos oito estados físicos. Foram também randomizados os parâmetros associados à dureza e à composição do minério, com $\phi_f \in [19,37]$, $\phi_r \in [4,9]$ e $\alpha_r \in [0,35; 0,77]$. O setpoint da carga do moinho foi mantido em $J_{T,sp} = 0,33$, enquanto PSE_{sp} foi selecionado aleatoriamente entre 0,64, 0,67 e 0,73 e, novamente, sorteado a cada 300 passos durante o treinamento. Cada episódio foi limitado a 1500 passos, correspondentes a 250 min de operação simulada.

Todos os agentes utilizaram um espaço de observação com 19 componentes. Para representar condições de medição mais próximas às encontradas em uma aplicação industrial, foi aplicado ruído gaussiano multiplicativo, $\mathcal{N}(0;\ 0,02^2)$, aos oito estados físicos. As medições resultantes foram filtradas por uma média móvel exponencial,

$$\hat{\mathbf{x}}_t = \alpha_{\mathrm{EMA}} \mathbf{x}_t^m + (1 - \alpha_{\mathrm{EMA}})\, \hat{\mathbf{x}}_{t-1}, \qquad \alpha_{\mathrm{EMA}} = 0,20. \quad (1)$$

O vetor fornecido ao agente foi

$$\mathbf{s}_t = [\hat{\mathbf{x}}_{1:8};\ \tilde{\mathbf{u}}_{t-1};\ J_{T,sp};\ PSE_{sp};\ e_{JT},\ e_{PSE};\ I_{JT};\ I_{PSE};\ N_{cyc}/10;\ \tau_{sw}]. \quad (2)$$

em que $\tilde{\mathbf{u}}_{t-1}$ contém as três ações anteriores normalizadas, e_{JT} e e_{PSE} representam os erros instantâneos, I_{JT} e I_{PSE} correspondem às componentes integrais filtradas e τ_{sw} representa o tempo normalizado até a próxima oportunidade de alteração do número de hidrociclones. Adicionalmente, as observações foram normalizadas durante o treinamento por `VecNormalize`, com `clip_obs=10`. As recompensas também foram normalizadas durante o aprendizado, sendo essa normalização desabilitada na etapa final de avaliação.

É importante observar que THP, P_{mill} e CFD são calculados pelo ambiente para análise do desempenho, mas não são introduzidos diretamente no vetor de observação utilizado nas implementações avaliadas.

Nos três algoritmos avaliados, o espaço de ação, $\mathscr{A}$, entregue ao agente foi definido como

$$\mathscr{A} = [-1,1]^4, \quad (3)$$

por meio de um espaço contínuo do tipo `Box`. Consequentemente, PPO, SAC e TD3 foram implementados com políticas definidas em um espaço de ação contínuo. O vetor produzido pelo agente é

$$\mathbf{a}_t = [a_{1,t};\ a_{2,t};\ a_{3,t};\ a_{4,t}], \quad (4)$$

sendo as três primeiras componentes associadas às ações contínuas MFO, SFW e CFF. A quarta componente não é uma variável discreta produzida diretamente pela rede neural. Essa componente constitui uma ação contínua latente, posteriormente projetada pelo ambiente sobre o conjunto admissível

$$N_{cyc} \in \{6;\ 7;\ 8;\ 9\}. \quad (5)$$

Portanto, a estratégia implementada deve ser caracterizada como uma política DRL contínua acoplada a uma quantização externa determinística por limiares (*threshold-based quantization*), e não é uma arquitetura DRL híbrida nativa.

A quantização foi realizada apenas a cada 36 passos de controle. Considerando $\Delta t = 10$ s, o número de hidrociclones somente pode ser alterado a cada 360 s (6 min), funcionando como uma restrição de *dwell time*. Nos demais instantes, mantém-se a configuração previamente selecionada:

$$N_{cyc,k} = \begin{cases} Q_A(a_{4,k}), & k \bmod 36 = 0, \\ N_{cyc,k-1}, & k \bmod 36 \neq 0, \end{cases} \quad (6)$$

em que A identifica PPO, SAC ou TD3. Essa restrição funciona como um *dwell time* e impede chaveamentos excessivamente rápidos dos equipamentos.

Os limiares diferem entre os algoritmos e, portanto, introduzem geometrias distintas para a decisão discreta. A assimetria dos intervalos também introduz um viés geométrico na representação da decisão discreta. Considerando o domínio normalizado $a_4 \in [-1;\ 1]$, as regiões correspondentes às quatro configurações ocupam frações distintas do espaço contínuo. Para PPO, as larguras associadas a $N_{cyc} = \{6;\ 7;\ 8;\ 9\}$ são, respectivamente, $\{0,20;\ 0,30;\ 1,00;\ 0,50\}$, enquanto no SAC são $\{0,20;\ 0,20;\ 1,20;\ 0,40\}$ e no TD3 $\{0,50;\ 0,35;\ 0,30;\ 0,85\}$. Assim, 50% do domínio de a_4 no PPO e 60% no SAC correspondem à configuração de oito ciclones, enquanto no TD3 a configuração com nove ciclones ocupa 42,5% do domínio. Consequentemente, a frequência de seleção de N_{cyc} resulta conjuntamente da política aprendida e da geometria imposta pela função de quantização.

Tabela 1 – Limiares de quantização de a_4 para N_{cyc}.

Alg.	N_{cyc}	Condição sobre a_4
PPO	6	$a_4 < -0{,}8$
	7	$-0{,}8 \le a_4 < -0{,}5$
	8	$-0{,}5 \le a_4 < 0{,}5$
	9	$a_4 \ge 0{,}5$
SAC	6	$a_4 < -0{,}8$
	7	$-0{,}8 \le a_4 < -0{,}6$
	8	$-0{,}6 \le a_4 < 0{,}6$
	9	$a_4 \ge 0{,}6$
TD3	6	$a_4 < -0{,}50$
	7	$-0{,}50 \le a_4 < -0{,}15$
	8	$-0{,}15 \le a_4 < 0{,}15$
	9	$a_4 \ge 0{,}15$

Fonte: o autor (2026).

A configuração discreta exerce um efeito físico direto sobre o modelo. A vazão individual por ciclone é função de

$$CFF_i = \frac{CFF}{N_{cyc}}. \tag{7}$$

e os limites da vazão total são adaptados dinamicamente:

$$CFF_{\min} = 200\left(\frac{N_{cyc}}{8}\right),$$
$$CFF_{\max} = 580\left(\frac{N_{cyc}}{8}\right). \tag{8}$$

Consequentemente, embora as políticas sejam formalmente contínuas, o ambiente de processo é genuinamente híbrido, porque a decisão quantizada modifica as equações de classificação e, simultaneamente, o domínio admissível de uma variável manipulada contínua.

As três primeiras ações foram aplicadas incrementalmente segundo

$$\mathbf{u}_t = \mathrm{clip}\left(\mathbf{u}_{t-1} + D_A \mathbf{a}_{1:3,t}, \mathbf{u}_{\min,A}, \mathbf{u}_{\max,A}\right), \tag{9}$$

com $D_{PPO} = \mathrm{diag}(5,15,30)$ e $D_{SAC} = D_{TD3} = \mathrm{diag}(8,25,40)$.

Assim, os incrementos máximos por período de amostragem foram ± 5 t/h, ± 15 m^3/h e ± 30 m^3/h no PPO, e ± 8 t/h, ± 25 m^3/h e ± 40 m^3/h no SAC e TD3, respectivamente.

$$J_t^A = Q_{JT}^A e_{JT,n}^2 + Q_{PSE}^A e_{PSE,n}^2 + Q_{I,JT}^A I_{JT}^2 + Q_{I,PSE}^A I_{PSE}^2 + Q_{SVOL}^A S_n^2 + \sum_{j=1}^{3} R_{u,j}^A \Delta u_{j,n}^2 + Q_{cyc}^A (N_{cyc} - 8)^2. \tag{10}$$

A recompensa foi definida como $r_t^A = 1 - J_t^A/\kappa_A$. Os erros foram normalizados pelas respectivas faixas operacionais, $e_{JT,n} = (J_T - J_{T,sp})/0{,}2$ e $e_{PSE,n} = (PSE - PSE_{sp})/0{,}3$. Os termos integrais foram atualizados por $I_t = \mathrm{clip}(0{,}9 I_{t-1} + e_{t,n}, -I_{\max}, I_{\max})$, e violações de $10 \le SVOL \le 35$ m^3 foram penalizadas.

Após o treinamento, a melhor política armazenada foi avaliada durante 1260 passos, correspondentes a 210 min de operação, com `deterministic=True`. O cenário de teste foi idêntico para os três agentes.

As condições nominais foram $(\phi_f, \phi_r) = (29{,}5; 6{,}72)$, $\alpha_r = 0{,}465$ e $PSE_{sp} = 0{,}67$. O cenário comum de avaliação é resumido na Tabela 2.

Tabela 2 – Perturbações aplicadas no cenário de avaliação.

Tempo (min)	Variável	Novo valor
12	(ϕ_f, ϕ_r)	$(36{,}87; 8{,}4)$
30	PSE_{sp}	0,73
107	(ϕ_f, ϕ_r)	$(19{,}2; 4{,}4)$
145	PSE_{sp}	0,64
180	α_r	0,765
195	α_r	0,365

Fonte: o autor (2026).

A taxa média de produção foi calculada por

$$\overline{THP} = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} THP_k,$$
$$ISE_z = \Delta t_m \sum_{k=1}^{N} (z_k - z_{sp,k})^2. \tag{11}$$

Em que $\Delta t_m = \frac{10}{60}$ min. Por fim, deve-se observar que PPO, SAC e TD3 não foram treinados com funções de recompensa, limites e limiares de quantização idênticos. Portanto, a comparação apresentada avalia o desempenho das configurações completas algoritmo + parametrização da recompensa + escalonamento das ações, e não apenas o efeito isolado da escolha do algoritmo de aprendizado.

As configurações utilizadas no treinamento dos agentes são sintetizadas na Tabela 3. Os métodos utilizam redes com duas camadas ocultas de 256 neurônios e $\gamma = 0{,}99$, mas diferem quanto ao regime de aprendizado, exploração, memória de repetição e pesos

da recompensa.

PPO utiliza aprendizado *on-policy*, enquanto SAC e TD3 são *off-policy* e empregam *replay buffer*. SAC utiliza exploração baseada em entropia e TD3 ruído gaussiano ($\sigma = 0{,}25$). Como os pesos da recompensa também diferem, os resultados representam o desempenho das configurações completas dos agentes, e não exclusivamente da estrutura algorítmica.

Tabela 3 – Configuração dos agentes DRL utilizada nos experimentos.

Parâmetro	**PPO**	**SAC**	**TD3**
Arquitetura e treinamento			
Arquitetura da rede	256–256	256–256	256–256
Natureza do algoritmo	*on-policy*	*off-policy*	*off-policy*
Política	estocástica	estocástica	determinística
Taxa de aprendizagem inicial	3×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}
Decaimento da taxa	linear	linear	linear
Fator de desconto, γ	0,99	0,99	0,99
Tamanho do lote	256	256	256
n_{steps}	2048	–	–
Tamanho do *replay buffer*	–	10^5	10^5
Learning starts	–	1000	1000
τ	–	0,005	0,005
Train frequency	–	1	1
Gradient steps	–	1	1
Mecanismo de exploração	$ent = 0{,}05$	$ent =$ auto	$\sigma = 0{,}25$
Passos máximos de treinamento	3×10^6	5×10^6	5×10^6
Parâmetros da função de recompensa			
Pesos Q (JT, PSE, $SVOL$)	[3000, 6000, 3000]	[2000, 4000, 3000]	[2000, 6000, 3000]
Pesos Q (I_{JT}, I_{PSE}, cyc)	[500, 1000, 200]	[500, 1000, 100]	[500, 3000, 0]
$I_{\max}$	1,5	2,0	2,0
R_u	[5, 5, 5]	[1, 1, 1]	[2, 5, 5]
κ	1000	200	200

Fonte: o autor (2026).

Controlador Preditivo de Referência (HNMPC)

Como referência para validar a eficácia dos agentes DRL, foi implementado um Controlador Preditivo Baseado em Modelo Não Linear Híbrido (HNMPC). O preditor foi projetado para calcular uma sequência de movimentos de controle, resolvendo um problema de otimização em cada intervalo de tempo para minimizar uma função de custo (J_{HNMPC}) ao longo de um horizonte de predição N_p e controle N_c (Equação 12). A matriz Q penaliza o erro de rastreamento das variáveis, enquanto R penaliza o esforço e a agressividade do controle (Δu). O algoritmo preditivo foi adaptado para varrer cenários discretos, determinando simultaneamente a quantidade ótima de ciclones ligados.

$$J_{HNMPC} = \sum_{i=1}^{N_p} (y_{k+i} - y_{sp})^T Q (y_{k+i} - y_{sp}) + \sum_{i=0}^{N_c-1} \Delta u_{k+i}^T R \Delta u_{k+i} \tag{12}$$

Para incorporar a natureza híbrida do circuito, a decisão sobre N_{cyc} foi tratada externamente à otimização contínua. Em cada instante admissível de chaveamento, foram avaliadas as configurações discretas de hidrociclones, e para cada alternativa foi resolvido o problema preditivo contínuo sujeito aos limites das variáveis manipuladas e controladas. A configuração associada ao menor valor da função objetivo foi então aplicada ao processo. Dessa forma, o HNMPC fornece uma referência baseada em modelo para avaliar tanto a regulação contínua quanto a decisão de configuração da bateria de hidrociclones.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desempenho global dos controladores durante os 210 minutos de simulação dinâmica, expostos a variações severas na dureza do minério e a mudanças na especificação do produto, foi quantificado por meio do Integral do Erro Quadrático (ISE) para o rastreamento dos *setpoints* e da Taxa de Produção Média ($\overline{THP}$). Os resultados compilados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Desempenho comparativo dos controladores HNMPC, PPO, SAC e TD3.

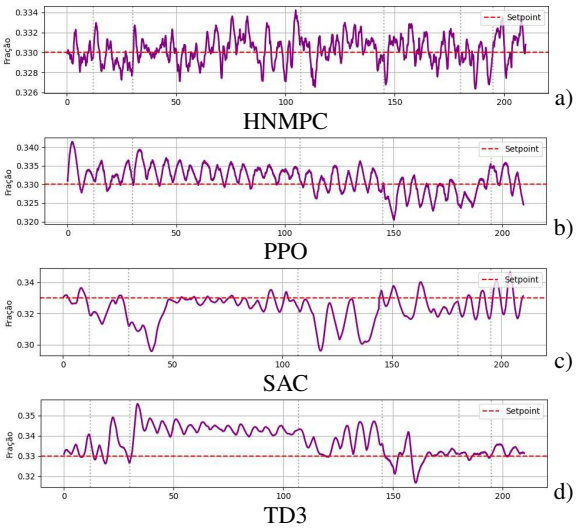
Controlador	ISE_{PSE}	ISE_{J_T}	$\overline{THP}$ **(t/h)**
HNMPC	0,0309	0,0004	61,731
PPO	0,0430	0,0029	69,506
SAC	0,0469	0,0273	65,597
TD3	0,0216	0,0207	68,242

Fonte: o autor (2026).

A Tabela 4 evidencia um compromisso entre rastreamento e produtividade. O HNMPC apresentou o menor ISE_{JT}, mas também a menor produção média. O TD3 obteve o menor ISE_{PSE} (0,0216) e produção média de 68,242 t/h, enquanto o PPO apresentou a maior produção (69,506 t/h), acompanhada de maior erro de PSE. O SAC apresentou desempenho intermediário e uma atuação mais conservadora. Portanto, os resultados não indicam superioridade global de um único controlador, mas sim diferentes compromissos entre qualidade, estabilidade e produtividade.

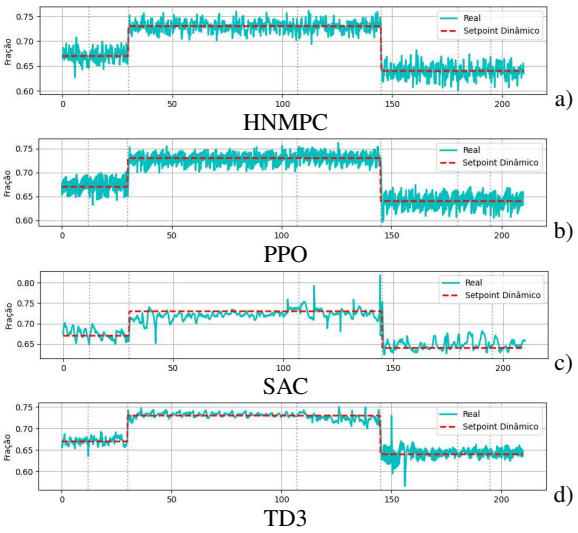
A Figura 2 compara o comportamento do controle de carga do moinho (J_T). O HNMPC manteve a estabilidade, a custo de reduções na alimentação. O PPO e o SAC apresentaram flutuações, principalmente em momentos de aumento repentino da dureza do minério, mas conseguiram recuperar o referencial. O TD3 lidou melhor com as transições, evitando o chattering contínuo observado no PPO e garantindo a otimização do volume de polpa em circulação.

Figura 2 – Comparativo do rastreamento da carga do moinho (J_T).



Fonte: o autor (2026).

Figura 3 – Comportamento da qualidade final do produto (*PSE*) frente a variações de *setpoint*.

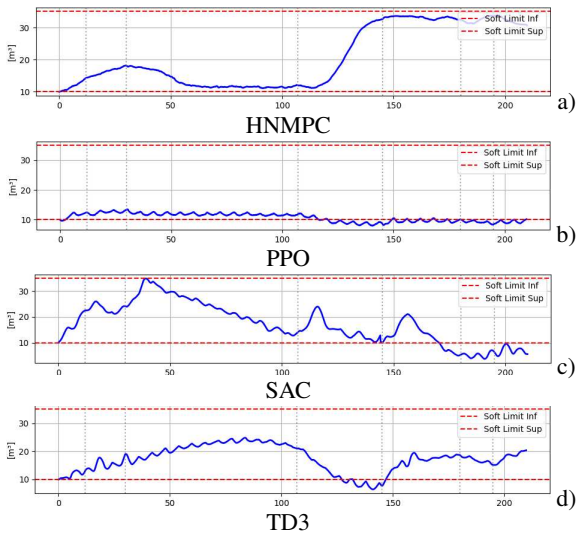


Fonte: o autor (2026).

O rastreamento da estimativa do tamanho da partícula (*PSE*) é apresentado na Figura 3. Embora o HNMPC mantenha os valores dentro das bandas aceitáveis, o algoritmo TD3 apresenta a curva mais responsiva devido a sua natureza determinística, assim minimizando os erros de rastreamento com extrema velocidade de convergência logo após os testes de degrau aos 30 e 145 minutos.

Além do rastreamento de J_T e *PSE*, a manutenção do volume de polpa no poço constitui uma restrição operacional importante do circuito. A Figura 4 mostra que os quatro controladores mantiveram *SVOL* dentro das restrições não rígidas, mesmo durante as mudanças de dureza, granulometria e especificação do produto.

Figura 4 – Evolução do volume de polpa no poço (*SVOL*) para os controladores HNMPC, PPO, SAC e TD3.

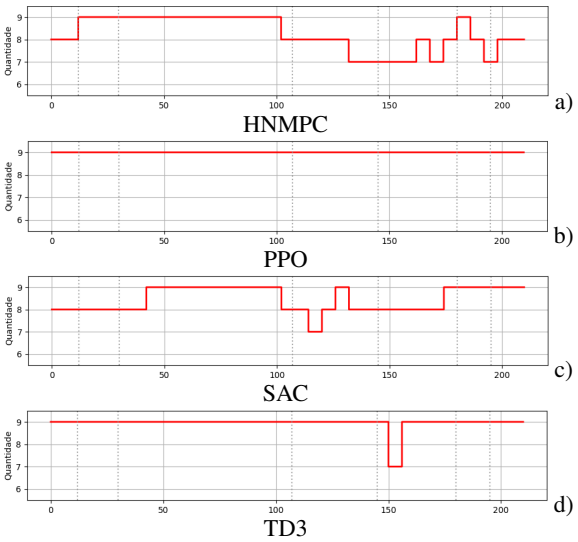


Fonte: o autor (2026).

As demais variáveis operacionais permaneceram dentro das faixas estabelecidas no cenário avaliado. O volume do poço não apresentou violações dos limites operacionais, enquanto MFO, SFW e CFF evidenciaram diferentes níveis de agressividade entre as políticas. PPO e TD3 utilizaram atuações mais intensas durante as transições, enquanto SAC apresentou comandos mais conservadores.

O impacto híbrido do controle é observado principalmente na variável discreta referente aos hidrociclones ativos (Figura 5). O HNMPC gera chaves determinísticas para manter as equações dentro dos limites calculados pelo solver. Os algoritmos DRL, por sua vez, demonstram assimilação do ambiente híbrido: o agente TD3 reduz estrategicamente a classificação para 7 ciclones no primeiro momento disponível após a alteração de *setpoint* do *PSE*. Essa ação eleva transitoriamente a carga de pressão em cada unidade, reduzindo o diâmetro de corte granulométrico (d_{50}) para forçar a rápida convergência ao novo referencial de finos. Ao reverter para 9 ciclones logo em seguida, o agente prova que assimilou a relação física entre a variável discreta e a qualidade do produto, o que lhe garantiu o menor erro global para *PSE*. O PPO, por outro lado, priorizou fixar a capacidade em 9 ciclones, o que se refletiu em um *throughput* elevado, ao custo de leves perdas de finura.

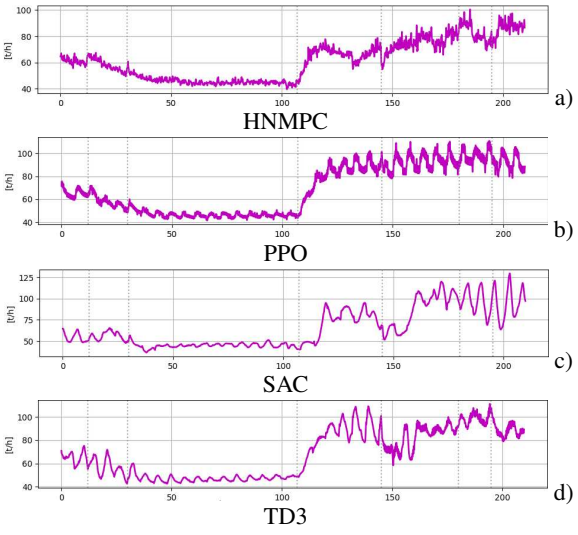
Figura 5 – Tomada de decisão discreta: agrupamento de hidrociclones ativos.



Fonte: o autor (2026).

As decisões macro dos agentes convergiram visivelmente para o Throughput (THP), como mostrado na Figura 6. O comportamento mais restritivo do HNMPC o fez figurar consistentemente nos níveis mais baixos de produção, enquanto a robustez matemática dos algoritmos PPO e TD3 elevou a produtividade a patamares elevados no último terço da simulação, sustentando a operação econômica máxima.

Figura 6 – Impacto dos agentes no rendimento final do processamento mineral (THP).



Fonte: o autor (2026).

As demais variáveis operacionais permaneceram dentro das regiões admissíveis durante o cenário considerado. O volume do poço não apresentou violações dos limites operacionais, enquanto MFO, SFW e CFF refletiram diferentes níveis de agressividade entre as políticas. Os algoritmos PPO e TD3 resultam em variações mais intensas das ações para preservar a produtividade e a qualidade do produto, ao passo que SAC adotou uma atuação mais conservadora. Os perfis de P_{mill} e CFD permaneceram compatíveis com a operação simulada, sem ocorrência das condições de término definidas no ambiente.

Limitações e implicações metodológicas

A comparação deve ser interpretada considerando que PPO, SAC e TD3 não foram treinados sob parametrizações rigorosamente idênticas. Além das diferenças intrínsecas entre algoritmos *on-policy* e *off-policy*, foram empregados pesos distintos na função de recompensa, escalas diferentes para os incrementos das ações e funções de quantização específicas para N_{cyc}. Assim, os resultados representam o desempenho das configurações completas dos agentes, e não um experimento de ablação destinado a isolar exclusivamente o efeito da estrutura algorítmica.

Adicionalmente, a decisão discreta foi implementada por quantização externa de uma política contínua, e não por uma arquitetura de ação híbrida nativa. Essa solução apresenta simplicidade de implementação e preserva a compatibilidade com as implementações convencionais de PPO, SAC e TD3, porém introduz regiões descontínuas e assimétricas no mapeamento entre a_4 e N_{cyc}. Investigações futuras deverão comparar essa estratégia com arquiteturas especificamente desenvolvidas para espaços discreto–contínuos e avaliar o desempenho sob incerteza de modelo, atrasos, ruído de medição e limitações reais dos atuadores.

CONCLUSÃO

Os resultados de simulação mostram que PPO, SAC e TD3 podem ser utilizados no controle de um circuito SAG com dinâmica discreta–contínua quando a decisão sobre N_{cyc} é obtida por quantização externa da política contínua. O TD3 apresentou o menor ISE_{PSE} (0,0216), enquanto o PPO alcançou a maior produção média (69,506 t/h); o HNMPC, por sua vez, manteve o melhor rastreamento de J_T. Assim, os resultados revelam diferentes compromissos entre qualidade, produtividade e estabilidade, e não uma superioridade global dos agentes DRL. A abordagem proposta apresenta potencial para controle autônomo de circuitos de moagem, embora sua aplicação industrial requeira validação adicional frente a incerteza de modelo, ruído, atrasos e limitações de atuadores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Petrobras pelo suporte financeiro por meio do Termo de Cooperação FEQUI.PETRO.0009.

NOMENCLATURA

a	ação contínua gerada pela rede neural do agente DRL	$[-]$
CFD	densidade de alimentação dos hidrociclones	$[\mathrm{t\,m^{-3}}]$
CFF	vazão total de alimentação para os hidrociclones	$[\mathrm{m^3\,h^{-1}}]$
e	erro instantâneo de rastreamento	$[-]$
I	componente integral do erro filtrado	$[-]$
ISE	integral do erro quadrático	$[-]$
J_{HNMPC}	função de custo de otimização do preditor HNMPC	$[-]$
J_T	fração de volume preenchida do moinho (carga)	$[-]$
MFO	taxa de alimentação de minério novo	$[\mathrm{t\,h^{-1}}]$
N_c	horizonte de controle do NMPC	$[-]$
N_{cyc}	número de hidrociclones ativos	$[-]$
N_p	horizonte de predição do NMPC	$[-]$
P_{mill}	potência exigida pelo motor do moinho SAG	$[\mathrm{kW}]$
PSE	estimativa do tamanho de partícula do produto	$[-]$
Q	matriz de ponderação dos erros das variáveis controladas	$[-]$
R	matriz de ponderação do esforço de controle	$[-]$
r_t	função de recompensa do agente DRL	$[-]$
SFW	taxa de adição de água no poço de bombeamento	$[\mathrm{m^3\,h^{-1}}]$
$SVOL$	volume de polpa no poço de bombeamento (*sump*)	$[\mathrm{m^3}]$
THP	taxa de produção do circuito (*throughput*)	$[\mathrm{t\,h^{-1}}]$
$\overline{THP}$	taxa média de produção do circuito	$[\mathrm{t\,h^{-1}}]$
u	variável manipulada ou ação de controle	$[-]$
x	vetor de estados fenomenológicos do processo	$[-]$
y	variável controlada genérica	$[-]$
z	variável genérica utilizada na análise do erro	$[-]$
α_r	fração de rochas grossas na alimentação do moinho	$[-]$
γ	fator de desconto das recompensas futuras do DRL	$[-]$
Δu	variação da ação de controle	$[-]$
ϕ_f, ϕ_r	parâmetros associados à dureza do minério	$[-]$

REFERÊNCIAS

BOTHA, S.; LE ROUX, J. D.; CRAIG, I. K. Hybrid non-linear model predictive control of a run-of-mine ore grinding mill circuit. Minerals Engineering, v. 123, p. 49-62, 2018.

CANALES, C.; DÍAZ-QUEZADA, S.; LEIVA, F.; ESTAY, H.; RUIZ-DEL-SOLAR, J. Control of heap leach piles using deep reinforcement learning. Minerals Engineering, v. 212, p. 108707, 2024.

FAN, Z.; SU, R.; ZHANG, W.; YU, Y. Hybrid Actor-Critic Reinforcement Learning in Parameterized Action Space. In: Proceedings of the International Joint Conference on Artificial Intelligence (IJCAI-19), 2019. p. 2279–2285.

FUJIMOTO, S.; HOOF, H. V.; MEGER, D. Addressing function approximation error in actor-critic methods. In: Proceedings of the 35th International Conference on Machine Learning (ICML), 2018. p. 1587-1596.

HAARNOJA, T.; ZHOU, A.; ABBEEL, P.; LEVINE, S. Soft actor-critic: Off-policy maximum entropy deep reinforcement learning with a stochastic actor. In: Proceedings of the 35th International Conference on Machine Learning (ICML), 2018. p. 1861-1870.

HALLÉN, M.; ÅSTRAND, M.; SIKSTRÖM, J.; SERVIN, M. Reinforcement Learning for Grinding Circuit Control in Mineral Processing. In: Proceedings of the 24th IEEE International Conference on Emerging Technologies and Factory Automation (ETFA), 2019. p. 488–495.

SCHULMAN, J.; WOLSKI, F.; DHARIWAL, P.; RADFORD, A.; KLIMOV, O. Proximal policy optimization algorithms. arXiv preprint arXiv:1707.06347, 2017.

VAN NIEKERK, J. A.; LE ROUX, J. D.; CRAIG, I. K. Reinforcement learning based automatic tuning of PID controllers in multivariable grinding mill circuits. Control Engineering Practice, v. 165, p. 106522, 2025.

WANG, A.; BARAKHTENKO, V. V.; BURDONOV, A. E. Application of expert knowledge-guided adaptive multi-objective deep reinforcement learning to grinding-flotation process optimization. Engineering Research Express, v. 8, p. 065001, 2026.

XIONG, J.; WANG, Q.; YANG, Z. et al. Parametrized Deep Q-Networks Learning: Reinforcement Learning with Discrete-Continuous Hybrid Action Space. arXiv preprint arXiv:1810.06394, 2018.

XU, Y.; WEI, Y.; JIANG, K.; CHEN, L.; WANG, D.; DENG, H. Action decoupled SAC reinforcement learning with discrete-continuous hybrid action spaces. Neurocomputing, v. 537, p. 141–151, 2023.

XXVII JORNADA EM ENGENHARIA QUÍMICA
Universidade Federal de Uberlândia
21 a 26 de setembro de 2026
VII SEMANA DA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MONITORAMENTO DE HIDROCICLONES POR VISÃO COMPUTACIONAL COMO SUPORTE AO CONTROLE PREVENTIVO DE FALHAS

[1]Filipe Eloy Rodrigues de Oliveira, [1]Luís Felipe Bento Bessa, [2]Rafael Yuri Medeiros Barbosa, [2]Vinícius Pimenta Barbosa, [3]Luís Claudio Oliveira-Lopes, [3]Sarah Arvelos Altino, [3]Thiago Vaz da Costa, [3]Claudio Roberto Duarte

[1] Discente do curso de Engenharia Química da UFU
[2]Pós-Doutorando do curso 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: lcol@ufu.br

RESUMO. Este artigo analisa o desempenho de um sensor de visão computacional (VC) desenvolvido para monitorar a descarga de um hidrociclone, correlacionando as medições de VC, como ângulo e assimetria do cone de descarga, com medições simultâneas de pressão de alimentação. Foram conduzidos diferentes ensaios durante a adição de areia e argila como adensantes do fluido circulante, a fim de avaliar a mudança de comportamento do hidrociclone frente a carga de sólidos. Os resultados mostram que as variáveis analisadas acompanham a pressão com correlação negativa (-0,70 e -0,63 para Ângulo Total e Largura do Jato, sendo os resultados mais expressivos) sugerindo potencial para antecipar a instabilidade. Durante a operação, a pressão teve baixa variação até o momento de *stall* (entupimento) do hidrociclone, indicando que a instrumentação de processo convencional não distinguiria entre os três estados de operação (*spray*, oscilatório e *roping*) e sim somente o estado de parada completa, ao passo que o sensor de visão diferencia as condições avaliadas de forma consistente (intervalos de confiança não sobrepostos) e indica potencial para detecção precoce de instabilidade.

Palavras-Chave: controle de sólidos, autocorrelação de primeira ordem, detecção de falhas, *underflow*, *roping*.

INTRODUÇÃO

O petróleo sustenta a estabilidade econômica global, atuando como a principal matéria-prima tanto para a matriz energética quanto para a indústria petroquímica contemporânea. A relevância deste setor reside na execução de operações de perfuração de alta precisão técnica, nas quais o controle de variáveis físico-químicas e o gerenciamento de resíduos sólidos determinam a viabilidade econômica e a continuidade operacional dos projetos. A remoção eficiente de sólidos perfurados é essencial para evitar a recirculação desses sólidos, fato que impacta negativamente as propriedades reológicas e o desempenho geral da sonda (Kinif *et al.*, 2016).

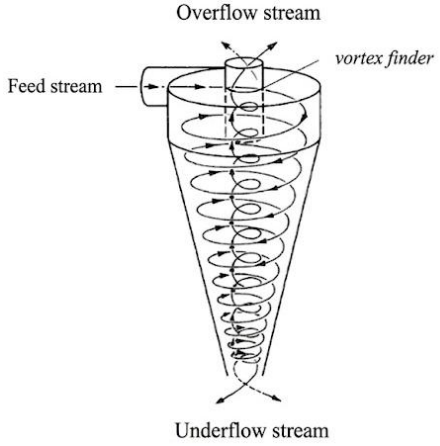
Manuais técnicos indicam que a falha no gerenciamento desses sistemas eleva o tempo não produtivo (NPT), compromete a integridade do poço e aumenta os custos operacionais. Entre as funções críticas do fluido destacam-se o controle de influxos da formação (*kicks*) e a prevenção de erupções descontroladas (*blowouts*), assegurados pelo ajuste da densidade por adensantes como a barita, além do transporte dos cascalhos à superfície (Bridges & Robinson, 2020).

Adicionalmente, o fluido garante a estabilidade mecânica do poço e o resfriamento da broca. O controle rigoroso de sólidos é essencial para mitigar problemas como aprisionamento de tubos, aumento de viscosidade e redução da taxa de penetração (ROP). No arranjo sequencial de tratamento que sucede as peneiras vibratórias, destacam-se os *desanders* e *desilters*, responsáveis pela separação dos sólidos finos que atravessam as peneiras e podem alterar a massa específica do fluido (Bridges & Robinson, 2020).

Hidrociclones

Esses dispositivos não possuem partes móveis, funcionando com base na aceleração do processo de sedimentação ao converter a pressão de alimentação do fluido em forças centrífugas de alta velocidade. À medida que o fluido de perfuração carregado de sólidos entra no ciclone, gera-se um fluxo complexo de duplo vórtice: um vórtice externo primário direciona as partículas mais pesadas e grosseiras em direção à parede cônica e para fora através do ápice inferior nomeado *Underflow*, enquanto um vórtice interno secundário transporta as partículas mais leves e finas, juntamente com o líquido, para cima através do *vortex finder*, constituindo o *overflow* demonstrado na Figura 1 a seguir (Svarovsky, 2000).

Figura 1 – Esquema de funcionamento do hidrociclone.



Fonte: Adaptado de Bradley (1965).

Operando em sequência das peneiras vibratórias para otimizar a eficiência, os *desanders* eliminam primeiramente as partículas mais grosseiras, da fração areia, variando de 50 a 80 µm. Subsequentemente, o efluente é processado por *desilters*, que realizam um corte mais fino para isolar partículas da fração silte na faixa de 12 a 40 µm. Para garantir uma separação ótima, esses hidrociclones devem manter uma descarga em *spray*, que indica um fluxo aerado e equilibrado, em oposição a uma descarga em corda (*roping*), sobrecarregada e ineficiente, com a recuperação ótima de sólidos ocorrendo próxima à transição entre os regimes (Bridges & Robinson, 2020; Neesse *et al.*, 2004).

Quando esses dispositivos falham em separar adequadamente os cascalhos, os sólidos perfurados retidos recirculam continuamente e degradam-se mecanicamente em partículas coloidais ultrafinas devido a tensão de cisalhamento imposto pelas brocas de perfuração e pelas bombas de fluido, levando a uma elevação drástica na viscosidade plástica e no limite de escoamento (*yield point*) do fluido de perfuração.

Tradicionalmente, os hidrociclones são controlados por meio de uma combinação de inspeções visuais, regulação de pressão e ajustes mecânicos na válvula do ápice, com os operadores dependendo primordialmente de bombas centrífugas dedicadas para manter uma pressão de carga de alimentação constante, a qual é monitorada por manômetros instalados no coletor de entrada. Para assegurar que o sistema esteja equilibrado e operando corretamente, as equipes de sonda devem realizar frequentemente verificações visuais do *underflow* para confirmar se este exibe a descarga aerada em formato de *spray*; contudo, mais recentemente, modelos de aprendizado profundo (*deep learning*) têm sido pesquisados para classificar o estado operacional do hidrociclone diretamente a partir de imagens do subfluxo (Giglia & Aldrich, 2020).

Embora esses avanços demonstrem a viabilidade da visão computacional para a identificação dos regimes operacionais de hidrociclones, abordagens baseadas predominantemente em redes neurais convolucionais são orientadas à classificação direta dos estados a partir das imagens e não necessariamente fornecem variáveis intermediárias fisicamente interpretáveis que possam ser relacionadas à dinâmica do processo. Giglia e Aldrich (2020), por exemplo, demonstraram a classificação dos estados *fan*, *rope* e *blocked* mediante redes neurais convolucionais e *transfer learning*, inclusive utilizando imagens de condições laboratoriais e industriais. Estudos posteriores também investigaram a identificação da transição entre *spray* e *roping*, evidenciando a importância de reconhecer estados precursores antes do estabelecimento de uma condição operacional degradada. Entretanto, permanece relevante investigar sensores ópticos de menor complexidade e maior interpretabilidade, capazes de transformar diretamente a geometria temporal do *underflow* em descritores quantitativos e relacioná-los simultaneamente a variáveis convencionais do processo.

Nesse contexto, a contribuição deste trabalho consiste no desenvolvimento e na avaliação de um sensor de visão computacional baseado em descritores geométricos interpretáveis, incluindo ângulo de abertura, assimetria, largura e atividade óptica da descarga, e em indicadores de variabilidade temporal, analisados conjuntamente com a pressão de alimentação, com o propósito de caracterizar regimes operacionais e investigar sinais precursores de transições para condições de *roping* e *stall*. Diferentemente de uma abordagem exclusivamente classificatória baseada em *deep learning*, busca-se produzir variáveis ópticas com significado físico explícito e potencial de integração futura a sistemas de diagnóstico e controle supervisório. Sob a perspectiva de controle de processos, a abordagem investigada corresponde, portanto, às etapas de sensoriamento, extração de características e detecção de condições precursoras de falha, constituindo a camada informacional necessária para uma futura arquitetura supervisória de controle preventivo.

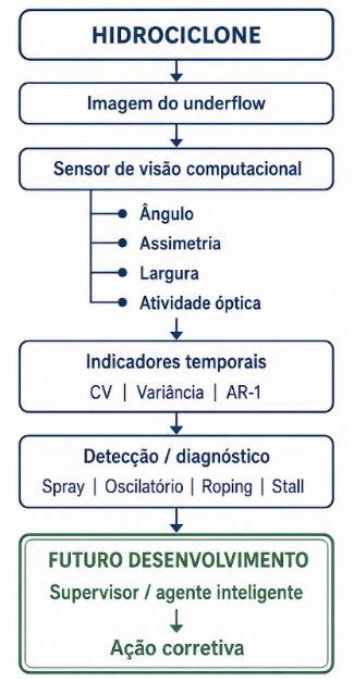
Objetivo

Este estudo tem como objetivo desenvolver e avaliar uma abordagem de monitoramento de hidrociclones baseada em visão computacional, empregando descritores ópticos quantitativos e fisicamente interpretáveis para caracterizar o regime de descarga e investigar sinais associados à aproximação de condições operacionais degradadas. São analisados o ângulo de abertura do cone, a assimetria, a largura e a atividade óptica do *underflow*, bem como indicadores de variabilidade temporal derivados dessas grandezas, e sua relação com a pressão de alimentação. Busca-se avaliar se a informação óptica fornece observabilidade complementar à instrumentação de pressão e se alterações temporais dos descritores podem atuar como precursores das transições entre *spray*, regime

oscilatório, *roping* e *stall*. A implementação e a avaliação de uma malha fechada de controle não constituem o escopo do presente trabalho.

A Figura 2 apresenta essa arquitetura conceitual, distinguindo o escopo aqui abordado, monitoramento, extração de características e diagnóstico, de sua extensão futura para um nível supervisório capaz de subsidiar ações corretivas.

Figura 2 – Arquitetura conceitual do sistema de monitoramento.



Fonte: Autores

METODOLOGIA

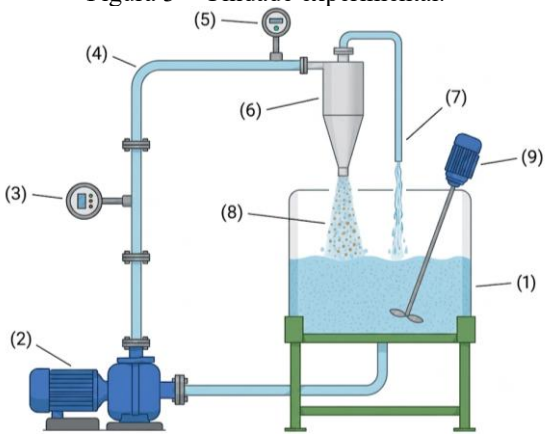
Os ensaios foram conduzidos na unidade experimental de recirculação apresentada na Figura 3, na qual o fluido de trabalho escoa de um tanque de armazenamento (1) por meio de uma tubulação (4) que alimenta o hidrociclone, retornando ao tanque pelas correntes de *underflow* (8) e *overflow* (7), sem necessidade de reposição de fluido durante os testes.

Para garantir a reprodutibilidade, o fluido de trabalho foi composto por água, areia e argila esmectita (inicialmente a ~4% m/m) como agente espessante. A aquisição de imagens foi realizada com uma câmera de celular convencional (16:9) posicionada a aproximadamente 1 metro do cone de descarga, sob iluminação controlada e com tratamento de distorção óptica referenciado a um padrão espacial fixo no código de processamento.

Instrumentação e Aquisição de Dados

O aparato experimental foi constituído por uma bomba (2), um transmissor de vazão Coriolis (3) que se encontrava em manutenção durante os testes, um hidrociclone da família KREBS usinado em poliacetal (6), projetado em dissertação de mestrado anterior (Silva, 2021), um sistema de aquisição de dados composto por uma placa *National Instruments* USB 6003 associada a um computador convencional, um agitador mecânico WEG de 0,55 HP (9), dois inversores de frequência WEG para controle da bomba e do agitador (modelos CFW700 e CFW08, respectivamente) e um transmissor de pressão digital *Dwyer Instruments* DPG-204 (5).

Figura 3 – Unidade experimental.



Fonte: Autores

As imagens foram obtidas com uma câmera de telefone celular convencional (1920×1080 px, 30 fps), posicionada no canto direito da unidade, o que proporcionou melhor iluminação no ambiente de laboratório fechado. Todo o processamento foi executado em Python (OpenCV, NumPy e Matplotlib) em um computador convencional equipado com GPU dedicada; o processamento foi realizado de forma offline, embora o *pipeline* suporte operação em tempo real. O *pipeline* se inicia com uma parametrização geométrica estática, definindo-se o eixo de simetria e a região de interesse (ROI) com o objetivo de suprimir o processamento de áreas externas ao escoamento. Em regime de avaliação contínua, a morfologia da interface fluido/ar é segmentada por meio de limiares de contraste relativos aplicados de forma iterativa ao longo do eixo vertical, conferindo tolerância a variações de iluminância no ambiente. A abertura e a estabilidade do cone de descarga são quantificadas a partir da extração do ângulo das bordas em relação ao ápice do equipamento, empregando-se estimadores estatísticos, especificamente a mediana direcional e o desvio absoluto mediano (MAD), associados a filtros de média móvel exponencial para atenuação de ruídos espúrios. A identificação de obstrução total se dá na análise da variância temporal da intensidade de pixels em uma janela deslizante de quadros e a correlação dessas métricas espaço-temporais alimenta uma árvore de decisão determinística que

categoriza o padrão operacional do hidrociclone nos estados de *spray*, *roping*, oscilação transiente ou *stall*.

Para as correlações entre pressão e descritores ópticos, as séries foram subamostradas a uma observação por 0,5 s, procedimento destinado a atenuar a autocorrelação entre quadros consecutivos, que de outro modo produziria níveis descritivos artificiais. Reportam-se os coeficientes de Pearson e de Spearman na Equação (1) abaixo. O efeito da adição de sólidos foi quantificado pelo tamanho de efeito de Cliff, não paramétrico, acompanhado do teste de Mann-Whitney.

$$r = \Sigma \frac{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{[\Sigma (x_i - \bar{x})^2 \cdot \Sigma (y_i - \bar{y})^2]}} \qquad (1)$$

Foram registradas quatro sequências de vídeo em três aquisições de sensores, conforme a Tabela 1. Todas as corridas foram adquiridas a 30 fps.

Tabela 1 – Corridas Experimentais

Corrida	Condição	t (s)	Defasagem (s)	Cobertura (%)
152029	Referência	290,3	17	94,1
155035	Adição de Sólidos	228,7	19	91,7
155644	Adição de Argila	511,8	18	96,5
160602	Corrida *Stall*	623,0	N/A	91,8

Fonte: Autores

As corridas foram tratadas como unidades experimentais independentes; os eventos de colapso, extraídos de uma única corrida em condição degradada, são analisados em caráter exploratório, conforme detalhado na seção de Limitações.

A sincronização foi verificada por comparação entre o instante inicial declarado no cabeçalho dos arquivos de aquisição e o horário de criação de cada vídeo. Observou-se defasagem sistemática de 17 s a 19 s, com o sensor iniciando após a câmera em todas as corridas. A cobertura temporal pareada situa-se entre 92% e 96%, com intervalo de 141 s sem vídeo entre a segunda e a terceira corrida. As janelas de análise foram definidas em unidades de tempo, e não em número de quadros.

Descrição Óptica

A calibração, executada uma vez por corrida, define o eixo de descarga por dois pontos, o topo e o pivô no ápice, e um polígono de ROI mais largo que o jato, preservando margem entre as bordas do escoamento e os limites da região analisada. Em cada quadro, a imagem é convertida para escala de cinza e suavizada antes da segmentação por linha detalhada adiante.

O ângulo de cada borda é obtido pela mediana dos ângulos individuais formados entre o ápice e cada ponto de borda detectado, medidos em relação ao eixo calibrado. A adoção da mediana, em substituição ao ajuste de reta por mínimos quadrados, fundamenta-se em sua propriedade de ponto de ruptura de 50%, que confere insensibilidade a valores atípicos. A ancoragem no ápice é fisicamente consistente, uma vez que o cone de descarga emana daquele ponto. As séries resultantes são suavizadas por média móvel exponencial. São registrados por quadro o ângulo de cada lado, o ângulo total, a assimetria, a largura mediana do jato, as posições médias das bordas e a dispersão angular de cada lado, esta última estimada pelo desvio absoluto mediano

Para fins de reprodutibilidade, os parâmetros adotados foram: na segmentação, cada linha é binarizada pelo ponto médio entre os percentis 10 e 90 da própria intensidade, com contraste mínimo de 12 níveis de cinza, tomando-se como borda o segmento contíguo em torno do eixo de descarga; as suavizações exponenciais empregam fatores de 0,20 (ângulo), 0,15 (dispersão das bordas) e 0,10 (atividade óptica). A classificação segue a precedência entupimento > *roping* > oscilatório > *spray*: o *spray* exige ambos os meios-ângulos acima de 15°; o oscilatório, sinalizado apenas a partir do *spray*, dispara quando o desvio absoluto mediano das bordas excede 10° ou quando há três ou mais transições de estado na janela de dois segundos; e o entupimento é declarado quando a atividade óptica temporal, medida sobre cinco quadros, permanece abaixo de 3,0 níveis de cinza por ao menos um segundo. Os indicadores temporais (CV, variância e AR-1) foram avaliados em janelas de 0,5, 1, 2 e 5 s.

Tratamento Estatístico

A autocorrelação de lag-1 (AR-1) quantifica a persistência do sinal do ângulo do cone ao medir a correlação entre cada amostra e seu valor imediatamente anterior. Para uma série temporal discreta "x_t", a AR-1 foi estimada pela Equação 2 abaixo:

$$\hat{\rho}_1 = \frac{\sum_{t=2}^{N}(x_t - \bar{x})\,(x_{t-1} - \bar{x})}{\sqrt{[\sum_{t=2}^{N}(x_t - \bar{x})^2][\sum_{t=2}^{N}(x_{t-1} - \bar{x})^2]}} \qquad (2)$$

De forma equivalente, o sinal pode ser representado por um modelo autorregressivo encontrado na Equação 3 seguinte:

$$x_t = c + \varphi \cdot x_{t-1} + \varepsilon_t \qquad (3)$$

Onde φ é o coeficiente AR-1 e ε_t é um termo de inovação aleatória. Valores de $\hat{\rho}_1$ ou φ próximos à unidade indicam alta persistência temporal, o que significa que as perturbações decaem lentamente. No contexto do monitoramento do *underflow* de hidrociclones, esse comportamento é interpretado como

um potencial indicador de alerta precoce de redução da estabilidade do regime próximo à transição de *spray* para *roping*. Se λ denota a taxa na qual o sistema retorna ao equilíbrio após uma perturbação, então, em tempo discreto com passo Δt, sumarizado na Equação 4 abaixo:

$$\varphi \approx e^{-\lambda \cdot \Delta t} \quad (4)$$

Portanto, um AR-1 elevado corresponde a uma recuperação lenta do sistema. Além da AR-1, o Coeficiente de Variação (CV) foi definido pela equação 5 abaixo:

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \quad (5)$$

sendo a razão entre o desvio padrão e a média, sendo tipicamente expresso como uma porcentagem. Por ser uma grandeza adimensional, o CV permite a comparação direta da variabilidade relativa entre sinais com diferentes escalas de medição e entre diferentes regimes. No presente trabalho, o CV do ângulo de descarga atua como um indicador direto de instabilidade do regime, visto que um regime estável apresenta um baixo CV, ao passo que um regime pulsante ou oscilante exibe um CV elevado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta as medianas dos descritores e a distribuição dos regimes. Verifica-se progressão: o ângulo total mediano decresce de 81,6 graus na corrida com adição de sólidos para 29,9 graus na corrida com argila carregada, e a largura mediana do jato acompanha esse comportamento, reduzindo-se de 182 para 78 pixels. As três primeiras corridas permanecem predominantemente em spray, com fração entre 87,4% e 100%, enquanto a última passa 56,7% do tempo em corda e 25,1% em entupimento.

Tabela 2 - Medianas dos descritores ópticos, pressão e distribuição dos regimes por corrida.

Corrida	Ang Total (°)	Assimetria (°)	Largura (px)	Atividade	Pressão (bar)	Spray (%)	Roping (%)	Oscila. (%)	*Stall*
152029	73,3	3,16	182	4,64	0,70	87,4	0	12,6	0
155035	81,6	1,59	95	5,23	1,04	99,5	0	0,5	0
155644	63,7	6,60	153	5,3	0,90	100	0	0	0
160602	29,9	5,60	78	10,82	3,07	2,1	56,7	16,1	25,1

Fonte: Autores

Discriminação do Entupimento

A atividade óptica apresentou mediana de 0,45 nível de cinza nos 9.352 quadros classificados como entupimento e de 11,84 nos 27.919 quadros com escoamento, razão de aproximadamente 26 vezes (Tabela 3). O percentil 90 da condição obstruída, igual a 1,20, situa-se muito abaixo do percentil 10 da condição com escoamento, igual a 5,72, de modo que as distribuições não se sobrepõem. O limiar adotado, de 3,0, localiza-se entre os dois patamares, o que explica a ausência de classificações espúrias.

Tabela 3 – Distribuição de atividade óptica na corrida com argila carregada

Condição	Quadros	Atividade Mediana	Percentil
Stall	9.352	0,45	P90=1,20
Fluindo	27.919	11,84	P10=5,72

Fonte: Autores

Nota: P90 corresponde ao 90º percentil da condição de *stall* e P10 ao 10º percentil da condição com escoamento.

A Tabela 4 confronta a pressão com os estados ópticos na corrida com argila carregada. As medianas de pressão em corda e em entupimento são de 3,27 bar e 2,57 bar, respectivamente, com faixas "interpercentis" de 0,63 a 5,59 bar e de 2,25 a 5,06 bar. A extensa sobreposição indica que a leitura de pressão não permite distinguir um equipamento em operação degradada de um equipamento com escoamento interrompido. No mesmo intervalo, a atividade óptica separa as duas condições sem ambiguidade, conforme reportado na seção anterior.

Além disso, foram identificados 13 eventos de colapso na corrida com argila carregada, presentes na Tabela 5 que sintetiza o desempenho dos indicadores. O coeficiente de variação em janelas de 1 s e 2 s detectou 46,2% dos eventos, com antecedência mediana de 2,99 s, sem registrar qualquer falso alarme ao longo dos 8,5 min da corrida de controle. A variância móvel alcançou a mesma taxa de detecção, porém acompanhada de 0,5 a 0,9 falsos alarmes por minuto. A autocorrelação de ordem um (AR-1) apresentou desempenho insatisfatório como gatilho por evento, com detecção máxima de 15,4% e, na janela de 2 s, 15,1 falsos alarmes por minuto na corrida saudável. Janelas de 5 s reduziram a sensibilidade de todos os indicadores

Tabela 4 - Pressão e descritores ópticos por regime na corrida com argila carregada.

Regime	Pressão Mediana (bar)	P10 (bar)	P90 (bar)	Ângulo (°)	Atividade
Spray	0,66	0,61	0,78	47,7	8,43
Corda	3,27	0,63	5,59	32,1	11,99
Oscilatório	2,95	0,60	4,36	39,4	11,92
Stall	2,57	2,25	5,06	7,3	0,46

Fonte: Autores

Tabela 5 - Desempenho exploratório dos indicadores de alerta precoce na corrida experimental com argila carregada em função da janela de análise.

Indicador	Janela (s)	Detecção (%)	Antecedência Mediana (s)	Falsos Alarmes (min^{-1})
Variância	0,5	46,2	2,45	0,94
Variância	1,0	46,2	2,99	0,59
Variância	2,0	46,2	2,99	0,47
Variância	5,0	0,0	0,00	0,00
CV	0,5	46,2	2,78	0,00
CV	1,0	46,2	2,99	0,00
CV	2,0	46,2	2,99	0,00
CV	5,0	23,1	1,39	0,00
AR-1	0,5	0,0	0,00	0,00
AR-1	1,0	0,0	0,00	0,00
AR-1	2,0	15,4	2,99	15,12
AR-1	5,0	0,0	0,00	0,00

Fonte: Autores

Correlação entre pressão e descritores ópticos

No agregado das quatro corridas, a pressão correlaciona-se negativamente com o ângulo total, com coeficiente de Pearson de −0,70, e com a largura do jato, com coeficiente de −0,63. A atividade óptica, por sua vez, apresenta correlação praticamente nula com a pressão, igual a +0,01, o que evidencia que essa grandeza carrega informação independente da instrumentação física.

A análise por corrida revela comportamento mais informativo e, conforme a Tabela 6, a correlação entre pressão e ângulo é positiva nas corridas com fluido em boas condições, atingindo +0,61 na água limpa e +0,85 na corrida com adição de sólidos, o que corresponde ao comportamento esperado de um escoamento governado pela energia de alimentação. Na corrida com argila carregada, a correlação inverte de sinal, assumindo o valor de −0,49, ao passo que a corrida intermediária apresenta valor reduzido de +0,23. A inversão indica que a obstrução, e não a energia de alimentação, passa a governar a geometria da descarga.

A correlação cruzada com defasagem indica valores ótimos negativos, de −8 s a −19 s, nas corridas saudáveis, o que significa que a variação de pressão precede a resposta óptica, comportamento compatível com o tempo de trânsito hidráulico. Na corrida degradada, o valor ótimo desloca-se para o limite superior da varredura, resultado que deve ser interpretado com reserva, pois a deriva lenta comum às duas séries.

Tabela 6 - Correlação entre pressão de alimentação e ângulo total

Corrida	*Pearson*	*Spearman*	Defasagem Ótima
152029	0,61	0,55	-11,0
155035	0,85	0,87	-8,0
155644	0,23	0,26	-19,0
160602	-0,49	-0,53	20,0

Fonte: Autores

Resposta a Adição de Sólidos

Foram registrados 26 eventos de adição de sólidos, com duração típica entre 0,5 s e 0,9 s. Na corrida com fluido em boas condições, a adição produziu redução estatisticamente significativa, porém de magnitude reduzida, no ângulo total e na largura, com tamanho de efeito de Cliff de −0,18 em ambos os casos, sem que o sistema abandonasse o regime spray. Na corrida com argila, o mesmo tipo de perturbação produziu efeitos de magnitude substancialmente maior, com tamanho de efeito de −0,42 no ângulo total e +0,42 na assimetria. A comparação quantifica a distinção entre perturbação absorvida pelo sistema e perturbação que antecede a falha. Os resultados podem ser encontrados na Tabela 7 abaixo:

Tabela 7 - Efeito da adição de sólidos sobre os descritores ópticos

Corrida	Descritor	Mediana Sem Adição	Mediana Com Adição.	Cliff
155035	Ângulo Total	78,18	81,10	-0,18
155035	Assimetria	1,98	1,72	-0,10
155035	Largura do *Underflow*	91,00	94,00	-0,18
155644	Ângulo Total	61,90	64,56	-0,42
155644	Assimetria	8,37	5,77	0,42
155644	Largura do *Underflow*	148,00	155,00	-0,29

Fonte: Autores

Conclusões

Os resultados sustentam que os descritores ópticos fornecem observabilidade não fornecida pela pressão de alimentação. A evidência mais direta encontra-se na incapacidade da pressão de separar corda de entupimento, estados que diferem radicalmente do ponto de vista operacional, uma vez que o segundo corresponde à interrupção completa do escoamento pelo ápice. Ambas as condições, *roping* e *stall,* correspondem a restrição severa da área efetiva de descarga, de modo que a pressão a montante responde de maneira semelhante, enquanto a diferença reside na presença ou ausência de escoamento, grandeza que a variância temporal da imagem mede diretamente.

A inversão do sinal da correlação entre pressão e ângulo constitui o segundo achado relevante. Em condição saudável, o sistema comporta-se conforme a lei do orifício, e o aumento da energia de alimentação amplia a abertura do cone, já em condição obstruída, a relação inverte-se, pois o incremento de pressão decorre da própria restrição que fecha a descarga.

Quanto à antecipação da falha, o coeficiente de variação em janelas de 1 s a 2 s apresentou, na corrida degradada analisada, o melhor compromisso exploratório entre taxa de detecção, antecedência e ocorrência de falsos alarmes.

O desempenho insatisfatório da autocorrelação de ordem um merece registro, por contrariar a expectativa da teoria de transições críticas, segundo a qual a persistência do sinal cresce próximo ao ponto de tombamento (Scheffer *et al.*, 2009). A detecção de 46,2% reflete o critério adotado, disparo na janela de três segundos anterior ao colapso, que não captura degradações mais lentas; combinar indicadores de horizontes distintos poderia elevar a cobertura.

Do ponto de vista de controle de processos, os resultados constituem a validação preliminar de uma camada de monitoramento destinada a subsidiar estratégias futuras de controle preventivo, e não a implementação de uma malha de controle propriamente dita.

Limitações

Os eventos de colapso analisados provêm de uma única corrida experimental (treze ocorrências) e compartilham as mesmas condições globais, não constituindo réplicas independentes; assim, as taxas de detecção, as antecedências e as taxas de falso alarme reportadas têm caráter exploratório, sem validação independente ou demonstração de generalização.

A eficiência de separação não foi medida, razão pela qual as conclusões referem-se ao regime de descarga e não ao desempenho de separação propriamente dito. Por fim, descritores que exigem máscara preenchida, como área projetada, solidez e circularidade, não são obteníveis pela técnica de detecção de bordas adotada.

Uma validação mais abrangente requer novas corridas independentes, sob diferentes concentrações de sólidos e condições hidráulicas, contemplando repetições dos regimes *spray*, oscilatório, *roping* e *stall*, com estimativa de sensibilidade, especificidade, taxa de falsos alarmes e tempo de antecipação, acompanhadas de medidas de incerteza.

Adicionalmente, o presente estudo não contempla atuação automática sobre o processo; portanto, a efetividade de uma estratégia de controle preventivo baseada nas informações fornecidas pelo sensor deverá ser avaliada em trabalhos futuros mediante implementação e validação em malha fechada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro fornecido pela Petrobras por meio do Termo de Cooperação n.º FEQUI.PETRO.0009.

NOMENCLATURA

Símbolos e parâmetros

c — termo constante do modelo autorregressivo AR-1
N — número de observações da série temporal
r — coeficiente de correlação linear de Pearson
t — índice temporal
$\mathbf{x_t}$ — valor da variável observada no instante t

Δt — intervalo de amostragem
ε_t — termo de inovação aleatória no modelo autorregressivo
λ — taxa de retorno do sistema ao equilíbrio
μ — média da variável analisada
$\hat{\rho}_1$ — estimativa da autocorrelação de primeira ordem (lag 1)
σ — desvio padrão
φ — coeficiente do modelo autorregressivo de primeira ordem

Siglas e abreviações

AR-1 — autocorrelação de primeira ordem (lag 1)
CV — coeficiente de variação
fps — frames per second; quadros por segundo
GPU — Graphics Processing Unit; unidade de processamento gráfico
MAD — Median Absolute Deviation; desvio absoluto mediano
NPT — Non-Productive Time; tempo não produtivo
P10 — 10º percentil
P90 — 90º percentil
ROI — Region of Interest; região de interesse
ROP — Rate of Penetration; taxa de penetração
VC — visão computacional

REFERÊNCIAS

BRADLEY, D. The Hydrocyclone. Oxford: Pergamon Press, 1965. DOI: 10.1016/C2013-0-01780-X.

BRIDGES, S.; ROBINSON, L. A Practical Handbook for Drilling Fluids Processing. Cambridge, MA: Gulf Professional Publishing, 2020. ISBN 978-0-12-821341-4.

GIGLIA, K. C.; ALDRICH, C. Operational state detection in hydrocyclones with convolutional neural networks and transfer learning. Minerals Engineering, v. 149, art. 106211, 2020. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106211.

KINIF, I.; IRAWAN, S.; BHARADWAJ, A. M. Development and evaluation of solid control system to optimize drilling performance. Jurnal Teknologi, v. 78, n. 6-7, p. 101-107, 2016. DOI: 10.11113/jt.v78.9091.

NEESSE, T.; SCHNEIDER, M.; DUECK, J.; GOLYK, V.; BUNTENBACH, S.; TIEFEL, H. Hydrocyclone operation at the transition point rope/spray discharge. Minerals Engineering, v. 17, n. 5, p. 733-737, 2004. DOI: 10.1016/j.mineng.2004.01.014.

SCHEFFER, M.; BASCOMPTE, J.; BROCK, W. A.; BROVKIN, V.; CARPENTER, S. R.; DAKOS, V.; HELD, H.; VAN NES, E. H.; RIETKERK, M.; SUGIHARA, G. Early-warning signals for critical transitions. Nature, v. 461, n. 7260, p. 53-59, 2009. DOI: 10.1038/nature08227.

SILVA, J. M. da. Análise e desenvolvimento de um dispositivo para prevenção de entupimento em hidrociclones. 2021. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021. DOI: 10.14393/ufu.di.2021.113.

SVAROVSKY, L. Solid-Liquid Separation. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. ISBN 978-0-7506-4568-3.

PREVISÃO DE COEFICIENTES DE DIFUSIVIDADE MÁSSICA ENTRE ORGÂNICOS E O AR VIA REGRESSÃO LINEAR E MÉTODO KNN

[1]Sal Perez, [2]Rodrigo C. Da Cunha, [3]Luiz Gustavo Martins Vieira e [4]Ricardo A. Malagoni

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Discente do curso de pós-graduação Engenharia Química
[3,4] 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 38400-902).

sal.perez@ufu.br

RESUMO: O Coeficiente de Difusividade Mássica é um parâmetro de grande influência no dimensionamento de operações unitárias na indústria. Devido aos custos operacionais das medições experimentais, abordagens preditivas são amplamente buscadas. Embora os métodos avançados de aprendizado de máquina apresentem alta acurácia, sua complexidade e baixa interpretabilidade limitam seu uso prático. Assim, este trabalho desenvolveu e comparou modelos preditivos focados em interpretabilidade, utilizando Regressão Linear Múltipla e o algoritmo K-Vizinhos Mais Próximos (KNN) para estimar a a difusividade de compostos orgânicos no ar. Compilou-se dados da literatura para 147 substâncias, adotando massa molar, densidade, e viscosidade cinemática como variáveis de entrada. O desempenho foi medido pela raiz do erro quadrático médio (RMSE) e coeficiente de determinação (R^2). Os resultados confirmaram a viabilidade e a eficácia de ambos os métodos, alcançando coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,90 em todas as etapas avaliadas, validando o uso de algoritmos mais simples como ferramentas de engenharia.

Palavras-Chave: machine learning, regressão linear, knn, propriedades físico-químicas, modelagem preditiva.

INTRODUÇÃO

A compreensão da fenomenologia do transporte de massa é indispensável para o dimensionamento, análise e otimização de uma vasta gama de operações unitárias. Processos industriais clássicos, como destilação, extração líquido-líquido, adsorção, secagem, bem como projetos de reatores catalíticos, dependem intimamente do entendimento do fluxo de matéria (Bird *et al*., 2002). Para além das operações tradicionais, o domínio e a previsão da difusividade mássica se mostram importantes para a engenharia de segurança, fundamentando o desenvolvimento de sistemas para modelagem e contenção de vazamentos de gases, e em setores especializados, como a formulação de cosméticos, em que é exigido entender e controlar a evaporação, difusão e estabilidade de fragrâncias.

Em nível fundamental, a difusão mássica caracteriza-se pelo transporte de espécies químicas impulsionado por gradientes de concentração em um dado meio. Para descrever matematicamente esse fenômeno, Bird *et al*. (2002) estabelecem que o fluxo molar de uma substância em difusão obedece à lei de Fick, expressa formalmente pela equação 1.

$$N_A = -C D_{AB} \nabla_{Y_A} + Y_A \sum N_i \,, \qquad (1)$$

em que:

N_A	Fluxo da espécie genérica *A*	[mol/ m²·s]
C	Concentração total do meio	[m²/s]
D_{AB}	Coeficiente de difusão mássica da espécie *A* no meio *B*	[m²/s]
y_A	Fração molar a espécie *A*	[-]
N_i	Fluxo da espécie genérica *i*	[kmol/m²·s]

O coeficiente de difusão mássica (D_{AB}) que compõe essa relação matemática é, portanto, um parâmetro fundamental para quantificação de transporte de massa em um determinado processo, em que o gradiente de concentração é tomado como força motriz exclusiva. Tal parâmetro, é responsável por avaliar a velocidade em que uma espécie química se move de regiões de alta concentração em direção às menos concentradas, sendo um parâmetro importante no dimensionamento e otimização de processos (Olumegbon *et al*., 2023).

Em aplicações industriais, a precisão da determinação desse coeficiente é determinante para a obtenção de resultados satisfatórios ao avaliar a eficiência global do processo trabalhado. Contudo, a

obtenção de dados experimentais de difusividade para novos compostos ou misturas complexas pode ser dificultada por restrições operacionais e econômicas, configurando-se como um processo oneroso e, muitas vezes, inviável.

Historicamente, a engenharia tem contornado essa dificuldade a partir de correlações empíricas, no entanto a restrita disponibilidade de dados experimentais para validação frequentemente compromete a capacidade de generalização dessas equações clássicas (Melzi *et al*., 2019). Diante dessa lacuna, técnicas computacionais preditivas se mostram como alternativas promissoras para sanar esse impasse técnico. Estudos recentes demonstram que algoritmos complexos de aprendizado de máquina, como Redes Neurais Artificiais e Florestas Aleatórias, superam as correlações tradicionais ao mapear comportamentos não lineares de difusão (Olumegbon et *al*., 2023; Piroozi *et al*., 2025; Kan *et al*., 2025).

Em contrapartida, tais arquiteturas apresentam a desvantagem de atuarem muitas vezes como "caixas pretas", exigindo elevado custo computacional e ajustes exaustivos, o que reduz a interpretabilidade física dos resultados por parte dos engenheiros. Nesse contexto surge a necessidade de avaliar se métodos de menor complexidade computacional e maior transparência podem atingir um desempenho preditivo satisfatório.

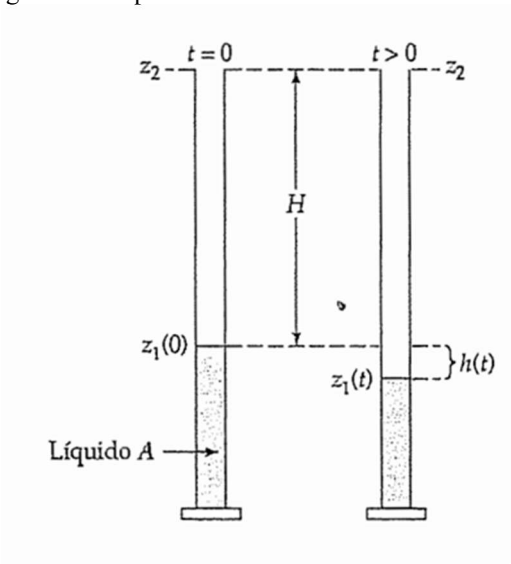
REFERENCIAL TEÓRICO

Obtenção de Dados Experimentais feita por Lugg

Os dados empíricos empregados para o treinamento e teste dos modelos desse estudo derivam do extenso levantamento experimental de Lugg (1968). O autor determinou os coeficientes de difusão das 147 substâncias orgânicas voláteis no ar atmosférico, utilizando o aparato clássico conhecido como Célula de Arnold apresentado na Figura 1.

A formulação matemática da Célula de Arnold, embasado na teoria do estado pseudo-estacionário descrita por Bird *et al*. (2002), modela a evaporação de um líquido e a subsequente difusão de seu vapor através de um filme de gás estagnado contido em um tubo cilíndrico. Ao monitorar a variação temporal da altura do menisco do líquido, estabelece-se uma relação linear cuja inclinação permite calcular o coeficiente de difusividade mássica (D_{AB}). Neste trabalho, os valores de D_{AB} obtidos por Lugg (1968) atuam como variável de resposta (alvo) que os modelos desenvolvidos tentarão prever a partir das propriedades físico-químicas dos compostos.

Figura 1 – Esquema de uma célula de Arnold.



Fonte: Bird *et al*., 2002.

Regressão Linear Múltipla

A regressão linear múltipla constitui uma abordagem estatística multivariada adequada para descrever relações lineares entre uma variável dependente, como a difusividade mássica, e múltiplas variáveis independentes associadas às propriedades físico-químicas do sistema. Em aplicações de difusão molecular, esse tipo de modelagem já foi empregado para estimar coeficientes de difusão em bases amplas de gases polares e apolares, sob diferentes condições de temperatura e pressão, bem como para prever difusividade de compostos puros no ar a partir de descritores moleculares multivariados (Melzi *et al*., 2019; Sattari; Gharagheizi, 2008).

O ajuste do modelo tem por finalidade estimar coeficientes capazes de relacionar quantitativamente as variáveis de entrada com a variável resposta, produzindo equações lineares diretamente interpretáveis. Na literatura, há evidência de que modelos lineares de difusão podem ser construídos com variáveis de obtenção relativamente simples, como temperatura, viscosidade e massa molar, o que reforça sua aplicabilidade em contextos de engenharia e análise empírica (Valencia; González, 2012).

Além da capacidade preditiva, a regressão linear múltipla apresenta a vantagem de empregar descritores fisicamente significativos, favorecendo a interpretação mecanística dos parâmetros estimados e a compreensão do papel de cada variável no fenômeno estudado (Santiago; Guo; Sigman, 2018). Essa característica distingue os modelos lineares interpretáveis de abordagens mais opacas, sobretudo quando o objetivo do estudo inclui não apenas prever a difusividade, mas

também analisar a influência relativa de propriedades como viscosidade, massa molar e temperatura sobre o processo difusivo (Valencia; González, 2012; Santiago; Guo; Sigman, 2018).

O Algoritmo K-Nearest Neighbours (KNN)

O algoritmo de K-Vizinhos Mais Próximos (*K Nearest Neighbours ou KNN*) é um método supervisionado não paramétrico e baseado em instâncias, no qual não há ajuste explícito de uma função global durante a etapa de treinamento; em vez disso, o conjunto de dados é armazenado e a inferência é realizada localmente a partir da vizinhança do ponto de consulta (Aniceto *et al*., 2021; Kang, 2021). Em problemas de regressão, como a previsão de coeficientes de difusão, o valor predito para uma nova substância é obtido a partir dos k exemplos mais próximos no espaço de atributos, usualmente definidos por métricas como as distâncias Euclidiana, Manhattan ou Minkowski, sendo a resposta final calculada pela média dos valores observados nesses vizinhos (Aniceto *et al*., 2021; Kang, 2021; Prada Parra *et al*., 2024).

No contexto da modelagem de difusividade molecular, essa estratégia é particularmente útil quando a relação entre descritores físico-químicos e o coeficiente de difusão apresenta não linearidades locais e dependência complexa da composição, temperatura, densidade e descritores estruturais (Aniceto *et al*., 2024; Aniceto *et al*., 2021; Šlepavičius *et al*., 2023). Estudos recentes em propriedades de transporte mostram que algoritmos de aprendizado de máquina conseguem representar coeficientes de difusão com erros substancialmente menores que correlações clássicas, tanto para sistemas aquosos quanto para fluidos supercríticos e líquidos puros, o que reforça a adequação de abordagens orientadas por dados nesse domínio (Aniceto *et al*., 2024 Aniceto *et al*., 2021; Allers *et al*., 2021).

Sua principal vantagem, reside na capacidade de aproximar relações não lineares complexas, o que o torna atraente como modelo de base, comparativo ou benchmark em problemas de propriedades físico-químicas (Prada Parra *et* al.,2024). Em aplicações recentes, o KNN mostrou desempenho competitivo na previsão de propriedades de transporte e de materiais, chegando a superar modelos alternativos em alguns cenários específicos, embora possa perder desempenho em espaços de alta dimensionalidade ou quando a base contém grande diversidade físico-química sem estrutura local suficientemente densa (Šlepavičius *et al*., 2023; Prada Parra *et al.,* 2024). Isso justifica a utilização de tal metodologia no presente trabalho, bem como a comparação desta com um tratamento estatíastico mais tradicional.

METODOLOGIA

Aquisição e Pré-processamento de Dados

Para estabelecer uma base de comparação equivalente com metodologias de alta complexidade, este estudo adotou a mesma matriz de dados de difusão molecular contendo 147 compostos orgânicos voláteis em ar atmosférico, avaliados experimentalmente via Célula de Arnold por Lugg (1968). As propriedades físico-químicas estipuladas como variáveis preditoras foram massa molar (M), densidade (ρ) e viscosidade (μ) foram catalogadas a partir do banco de dados do NIST (2026).

O tratamento numérico foi adaptado às especificidades de cada metodologia investigada. Na Regressão Linear Múltipla desenvolvida em planilha eletrônica, foi aplicada a transformação por logaritmo natural (ln) sobre as grandezas físicas de entrada e sobre a difusividade mássica ($\ln M$, $\ln \rho$, $\ln \mu$, $\ln D_{AB}$), com o propósito de linearizar as correlações adimensionais de transporte molecular. Em seguida, os valores logarítmicos foram padronizados para média nula e variância unitária, mantendo a integridade das 147 observações do banco de dados original.

Para a modelagem em ambiente computacional foi desenvolvido um código em Python empregando a plataforma Google Colaboratory. Os dados de entrada foram pré-processados pela função StandardScaler do pacote Scikit-learn com o objetivo de padronizar as variáveis dependentes e independentes e assim assegurar que atributos com diferentes grandezas físicas e ordens de escala apresentassem média zero e variância unitária. Na sequência, a eliminação de anomalias foi executada através do método do Intervalo Interquartil (IQR). Foram consideradas e removidas todas as instâncias situadas fora do intervalo delimitado pelos limites $Q1 - 1{,}5 \cdot IQR$ e $Q3 + 1{,}5 \cdot IQR$ para cada coluna. Esta etapa filtrou o conjunto amostral original de 147 para 112 observações livres de distorções experimentais severas.

Configuração e Treinamento dos Modelos Preditivos

A modelagem preditiva compreendeu duas abordagens principais, sendo elas a Regressão Linear Múltipla utilizando Microsoft Excel e K-Vizinhos Mais Próximos (K Nearest Neigbours KNN) utilizando Python como linguagem de programação.

Para o método da Regressão Linear Múltipla a modelagem teve como abordagem o ajuste pelo método dos mínimos quadrados ordinários por meio da ferramenta de Análise de Dados nativa do Excel. O modelo correlacionou o termo $\ln D_{AB}$ padronizado em função das variáveis $\ln M$, $\ln \rho$ e $\ln \mu$ padronizados sobre

as 147 substâncias, permitindo a extração direta dos coeficientes paramétricos, teste t, valor-p e análise de variância (ANOVA).

Para o pré-processamento dos dados aplicados ao algoritmo KNN, utilizou-se a função StandardScaler da biblioteca Scikit-Learn, que padroniza as variáveis para apresentarem média nula e variância unitária. Na sequência, realizou-se a remoção de outliers empregando o método estatístico do Intervalo Interquartil (IQR). Essa etapa foi responsável por identificar e excluir 35 instâncias que apresentavam desvios experimentais severos, reduzindo o conjunto amostral original de 147 para as 112 observações finais que foram utilizadas no treinamento e validação do modelo.

Para o método dos K-Vizinhos Mais Próximos, a modelagem implementada em Python por meio do estimado KNeighborsRegressor parametrizado com número de vizinhos k = 3. O modelo foi avaliado via validação cruzada em 5 partições (5-Fold Cross-Validation, com embaralhamento aleatório e ramdom_state = 42) sobre as 112 amostras tratadas. Adicionalmente, foi empregada uma divisão amostral de 80% para calibração (89 dados) e 20% para teste (23 dados) para avaliação de gráficos de dispersão entre valores observados e preditos.

Métricas de Avaliação de Desempenho

A capacidade de generalização e a exatidão das previsões foram quantificadas a partir das métricas estatísticas: Coeficiente de Determinação (R^2) para quantificar a fração da variância total da difusividade mássica explicada pelas propriedades físico-químicas de entrada, Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) e Erro Padrão da Regressão para avaliar a dispersão média dos resíduos entre os dados experimentais da literatura e os valores estimados e Estatística F e Valor-p (ANOVA) para avaliar a significância estatística global da regressão linear multivariada ajustada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise do Modelo de Regressão Linear Múltipla

O ajuste linear multivariado realizado sobre 147 substâncias orgânicas correlacionou o termo padronizado da difusividade mássica $\ln D_{AB}^*$ em função de $\ln M^*$, $\ln \rho^*$ e $\ln \mu^*$ padronizados, obtendo-se a equação (2).

$$\ln D_{AB}^* = -0{,}9728 \ln M^* + 0{,}6569 \ln \rho^* - 0{,}1247 \ln \mu^* \quad (2)$$

A significância estatística global e individual dos coeficientes ajustados pelo método dos mínimos quadrados ordinários no Microsoft Excel está sintetizada na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros estatísticos e coeficientes da Regressão Linear Múltipla.

Termo	Coeficiente	Erro Padrão	Estatística t	Valor -p
Intersecção	0,0000	0,0224	0,0000	1
$\ln M^*$	-0,9728	0,0261	-37,2774	<0,0001
$\ln \rho^*$	0,6569	0,0247	26,6029	<0,0001
$\ln \mu^*$	-0,1247	0,0239	-5,2168	<0,0001

Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

O modelo linear atingiu um coeficiente de correlação múltiplo de 0,9632, um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9278 (R^2 ajustado = 0,9263) e erro padrão residual de 0,2714. A análise de variância (ANOVA) demonstrou significância estatística global da regressão ($F = 612{,}92$; $p < 0{,}0001$), confirmando que a relação funcional entre as propriedades termofísicas e o coeficiente de difusão não é decorrente de flutuações aleatórias.

A análise dos coeficientes padronizados revela que a massa molar ($\ln M^*$, $\beta = -0{,}9728$) exerce o maior peso no transporte molecular, apresentando relação inversa com a difusividade: compostos de maior peso molecular e volume apresentam maior resistência ao deslocamento difusivo no meio gasoso. A densidade ($\ln \rho^*$, $\beta = 0{,}6569$) e a viscosidade ($\ln \mu^*$, $\beta = -0{,}1247$) também se mostraram estatisticamente significativas ($p < 0{,}0001$). A matriz de correlação das variáveis independentes indicou coeficientes moderados a baixos entre $\ln(M)^*$ e $\ln(\rho)^*$ ($r = 0{,}4143$), $\ln(M)^*$ e $\ln(\mu)^*$ ($r = 0{,}3415$) e $\ln(\rho)^*$ e $\ln(\mu)^*$ ($r = 0{,}1157$), atestando a ausência de multicolinearidade severa na matriz de preditores.

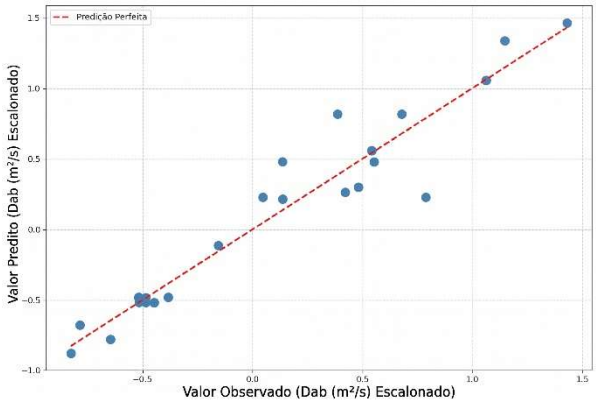
Análise do Modelo K-Vizinhos Mais Próximos (KNN)

O algoritmo KNN ($k = 3$) foi treinado sobre a matriz de dados pré-processada com padronização *StandardScaler* e remoção de *outliers* via IQR (112 observações restantes). Na divisão amostral direta (80% treino / 20% teste), o modelo alcançou um R^2 de 0,9531 e RMSE de 0,1806 no conjunto de calibração (89 amostras), e um R^2 de 0,9135 com RMSE de 0,1900 no conjunto de teste independente (23 amostras).

Para ilustrar visualmente esse ajuste, a Figura 2 apresenta a dispersão entre os valores observados e os preditos pelo modelo para as amostras do conjunto de teste. Nota-se que os pontos mantêm uma aderência consistente à reta tracejada de predição ideal. A ausência de desvios sistemáticos atesta a boa capacidade de

generalização do algoritmo para compostos não vistos durante o treinamento, acomodando a dispersão natural inerente às medições experimentais de transporte de massa.

Figura 2 – Gráfico de dispersão de valores observados versus preditos pelo modelo KNN para o conjunto de teste.



Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

A robustez preditiva frente a diferentes subconjuntos amostrais foi confirmada por validação cruzada (*5-Fold Cross-Validation*), cujos resultados estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Desempenho do modelo KNN (k = 3) na validação cruzada em 5 partições.

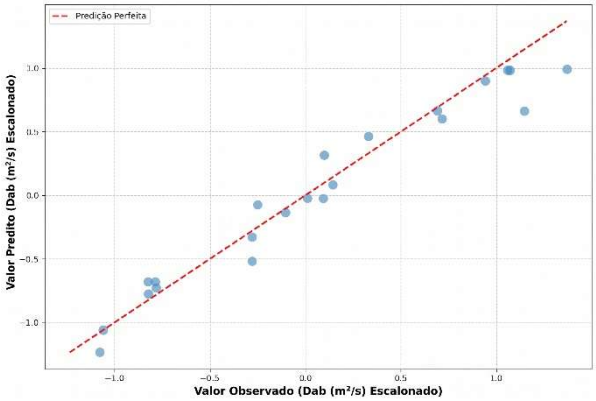
Partição	R^2	RMSE
Fold 1	0,9135	0,1900
Fold 2	0,8798	0,2903
Fold 3	0,8701	0,3086
Fold 4	0,9484	0,1712
Fold 5	0,9038	0,2632
Média	0,9031	0,2447

Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

A proximidade entre o R^2 médio de validação cruzada $(0{,}9031)$ e o R^2 de teste $(0{,}9135)$ demonstra que o algoritmo KNN não apresentou sobreajuste (*overfitting*), mantendo dispersão homogênea dos pontos ao longo da linha de predição ideal.

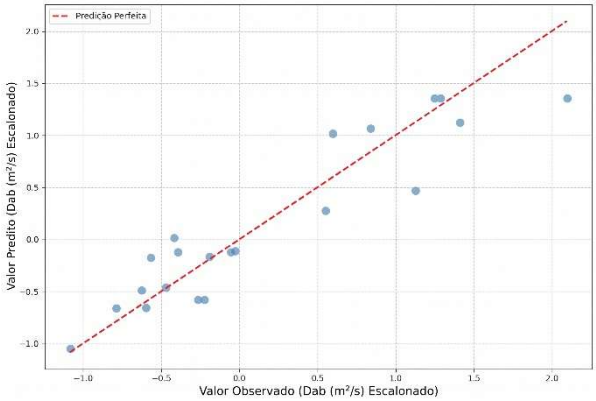
Para ilustrar a estabilidade do modelo K-Vizinhos Mais Próximos (KNN), as Figuras 3 e 4 apresentam os gráficos de dispersão dos valores preditos versus observados de D_{AB} para as partições de melhor e pior desempenho da validação cruzada, respectivamente. O modelo demonstra consistência, mantendo o poder preditivo sem apresentar desvios sistemáticos, mesmo na partição de menor correlação.

Figura 3 – Gráfico de dispersão de valores observados versus preditos para o melhor Fold (4).



Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

Figura 4 – Gráfico de dispersão de valores observados versus preditos para o pior Fold (3).



Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

Comparação de Desempenho entre os Modelos

Ambas as formulações atingiram coeficientes de determinação superiores a 0,90, evidenciando que tanto a Regressão Linear Múltipla com linearização logarítmica quanto o algoritmo KNN são ferramentas eficientes e de baixo custo computacional para estimar a difusividade de compostos orgânicos no ar atmosférico a partir de propriedades de fácil obtenção na literatura (M, ρ, μ).

A comparação entre as duas abordagens investigadas pode ser melhor apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Comparação de desempenho preditivo entre os métodos avaliados.

Modelo	Conjunto Amostral	R^2	RMSE
Regressão Linear Múltipla	Total (147 amostras)	0,9278	0,2714
KNN (k = 3, Treino)	Treino (89 amostras)	0,9531	0,1806
KNN (k = 3, Teste)	Teste (23 amostras)	0,9135	0,1900
KNN (k = 3, Validação Cruzada	Média (5 folds)	0,9031	0,2447

Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos confirmam a viabilidade e a eficácia da Regressão Linear Múltipla e do método K-Vizinhos Mais Próximos (KNN) para a predição da difusividade mássica de compostos orgânicos no ar atmosférico, alcançando coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,90 em todas as etapas avaliadas.

A principal contribuição deste trabalho reside na demonstração de que abordagens fundamentais e de baixo custo computacional oferecem precisão satisfatória aliada a alta interpretabilidade e transparência matemática. Enquanto a regressão linear fornece uma relação analítica explícita e diretamente aplicável em planilhas eletrônicas convencionais sem demandar infraestrutura de programação avançada, o algoritmo KNN captura comportamentos não lineares locais de forma intuitiva, configurando ambas as técnicas como alternativas práticas e acessíveis para o dimensionamento de operações unitárias e projetos de segurança de processos.

Para trabalhos futuros, recomenda-se a comparação direta desses modelos com arquiteturas computacionais mais complexas e profundas de aprendizado de máquina, além da setorização e estratificação das bases de dados entre classes específicas de substâncias orgânicas e inorgânicas, visando reduzir a variância amostral e maximizar os níveis de acurácia preditiva.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer primeiramente à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela da estrutura física disponibilizada, por meio dos laboratórios de Cristalização e de Separação e Energias Renováveis. Os autores agradecem também aos órgãos de fomento CAPES e CNPq.

REFERÊNCIAS

ALLERS, J. P., PRIEST, C. W., GREATHOUSE, J., & ALAM, T. Using Computationally-Determined Properties for Machine Learning Prediction of Self-Diffusion Coefficients in Pure Liquids.. The journal of physical chemistry. B, 2021.

ANICETO, J., ZÊZERE, B., & SILVA, C. M. Machine learning models for the prediction of diffusivities in supercritical CO2 systems. Journal of Molecular Liquids, 2021.

ANICETO, J., ZÊZERE, B., & SILVA, C. Prediction of diffusion coefficients in aqueous systems by machine learning models. Journal of Molecular Liquids, 2024.

BIRD, R. Byron; STEWART, Warren E.; LIGHTFOOT, Edwin N. Transport Phenomena. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.

KHAN, Q., POURAFSHARY, P., HADAVIMOGHADDAM, F., KHORAMIAN, R. Machine learning prediction of CO2 diffusion in brine: model development and salinity influence under reservoir conditions. Applied Sciences, *15*(15), 2025.

KANG, S. k-Nearest Neighbor Learning with Graph Neural Networks. Mathematics, 9, 830, 2021.

LUGG, G. A. Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air. Analytical Chemistry, v. 40, n. 7, p. 1072-1077, 1968.

MELZI, N.; KHAOUANE, L.; AMMI, Y.; HANINI, S.; LAIDI, M.; ZENTOU, H. Comparative study of predicting the molecular diffusion coefficient for polar and non-polar binary gas using neural networks and multiple linear regressions. Kemija u Industriji, 2019.

OLUMEGBON, I. A., ALADE, I. O., OYEDEJI, M. O., QAHTAN, T. F., & BAGUDU, A. Development of machine learning models for the prediction of binary diffusion coefficients of gases. Engineering Applications of Artificial Intelligence, v. 123, p. 106279, 2023.

PIROOZI, G.; KOUHI, M. M.; SHAFIEI, A. Novel intelligent models for prediction of hydrogen diffusion coefficient in brine using experimental and molecular dynamics simulation data: Implications for underground hydrogen storage in geological formations. Journal of Energy Storage, v. 118, p. 116297, 2025.

PRADA PARRA, D., FERREIRA, G., DÍAZ, J. G., DE CASTRO RIBEIRO, M. G., & BRAGA, A. M.

Supervised Machine Learning Models for Mechanical Properties Prediction in Additively Manufactured Composites. Applied Sciences, 2024.

SANTIAGO, C. B.; GUO, J.; SIGMAN, M. Predictive and mechanistic multivariate linear regression models for reaction development. Chemical Science, 2018.

SATTARI, M.; GHARAGHEIZI, F. Prediction of molecular diffusivity of pure components into air: a QSPR approach. Chemosphere, 2008.

ŠLEPAVIČIUS, J., PATTI, A., MCDONAGH, J., & AVENDAÑO, C. Application of machine-learning algorithms to predict the transport properties of Mie fluids.. The Journal of chemical physics, 2023.

VALENCIA, D.; GONZÁLEZ, F. Estimation of diffusion coefficients by using a linear correlation between the diffusion coefficient and molecular weight. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012.

PROTÓTIPO PARA ESTUDO DA TROCA DE AR EM CÂMARAS DE REFRIGERAÇÃO

[1]Igor Batista de Sá, [2]Vinícius P. Barbosa, [2]Rafael Y. M. Barbosa e [3]Rubens Gedraite

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Pos-doutorando do PPGEQ/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: igor.sa@ufu.br

RESUMO. Armazéns são instalações mantidas em localizações estratégicas com a finalidade de alocar produtos de modo a regular o fluxo entre oferta e demanda. No armazenamento de grãos, seu uso é primordial para evitar perdas de produto. Os parâmetros umidade e temperatura, quando não controlados, podem propiciar a proliferação de fungos, acelerando o processo de deterioração. Este trabalho aborda a construção de um protótipo de armazém para o estudo da temperatura interna em resposta ao ar infiltrado em seu interior devido à abertura e fechamento da porta de acesso. O protótipo foi instrumentado com sensor de temperatura e placa Arduino para a coleta de dados. Os testes preliminares mostraram que o sistema de coleta de dados funcionou de maneira satisfatória, permitindo levantar o perfil da temperatura interna do protótipo ao longo do tempo.

Palavras-Chave: temperatura, aquisição dados, arduino.

INTRODUÇÃO

O principal objetivo no armazenamento de grãos é manter o produto conservado na temperatura requerida para tal finalidade.

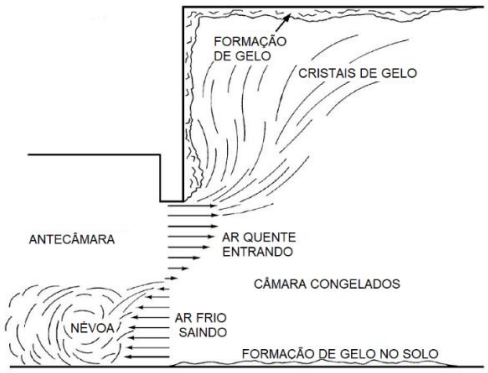
A movimentação de produtos no interior de um armazém traz consigo um inconveniente que é a renovação do ar presente no seu interior, com a consequente introdução de calor (Macagnan, 2010; Schmitz, 2016).

O calor introduzido se deve à renovação do ar presente no armazém devido à entrada e saída de empilhadeiras. Uma analogia adequada seria a do movimento do êmbolo de um seringa, cujo deslocamento arrasta consigo o ar presente no entorno (ABNT, 2008).

A entrada do ar externo em armazéns em operações de carregamento e descarregamento resulta em aumento na carga térmica para o sistema de refrigeração. O fenômeno citado é apresentado na Figura 1.

Fatores como áreas de vão livre da porta, quantidade aberturas de porta, tempo que a porta permanece aberta em cada acesso e as condições de temperatura e umidade interna/externa, acabam por promover a renovação de ar em armazéns. Quando acontece alta movimentação de cargas em armazéns refrigerados na presença de uma significativa diferença entre as temperaturas interna e externa, ocorre aumento da carga térmica de refrigeração em decorrência da entrada do ar externo, podendo chegar até a 50% da carga térmica total do armazém (ASHRAE, 2010).

Figura 1 – Renovação do ar em armazéns refrigerados.



Fonte: SEBRAS (2022).

O estudo do impacto da movimentação do ar no interior de um armazém real é difícil de ser feito devido ao elevado número de aberturas/fechamentos da porta de acesso e à dificuldade de medir a vazão de ar de renovação com a precisão desejada.

A construção de um protótipo para permitir o estudo do efeito da renovação do ar no interior de um armazém ajuda a estudar o problema sem os inconvenientes ateriormente citados.

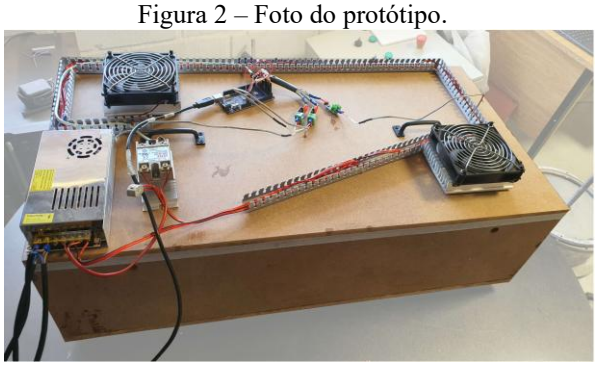
Diante do anteriormente exposto, o objetivo deste

trabalho é apresentar as principais etapas na construção de protótipo de camara de refrigeração, simples e de baixo custo, para permitir a realização de estudos sobre a influência da renovação do ar contido no seu interior em relação à sua temperatura interna.

MATERIAIS E MÉTODOS

O protótipo de armazém refrigerado foi construído em madeira e apresenta as seguintes dimensões: 83 cm de comprimento por 43 cm de largura e 23 cm de altura. Internamente as paredes foram revestidas com placas de isopor de 1 cm de espessura para melhorar o isolamento térmico. O protótipo está equipado com uma porta de acesso que é acionada sob demanda para emular a situação tipicamente encontrada na realidade industrial. O sistema de resfriamento e a eletrônica requerida foram montados sobre o tampo superior do protótipo. Na Figura 2 é apresentada a foto com uma vista geral do protótipo montado.

Figura 2 – Foto do protótipo.



Fonte: Autoria própria (2026).

A câmara fria é refrigerada por meio de duas pastilhas Peltier instaladas em extremidades opostas no tampo superior do protótipo com potência elétrica igual a 75 W cada uma. As faces frias de ambas as pastilhas Peltier retiram o calor da parte interna da câmara e o direcionam para fora do sistema através de suas respectivas faces quentes.

As faces quentes e frias de cada pastilha estão em contato com aletas que recebem o fluxo forçado de ar movimentado por ventiladores tipicamente usados em montagens eletrônicas para a realização da troca térmica por meio de convecção forçada.

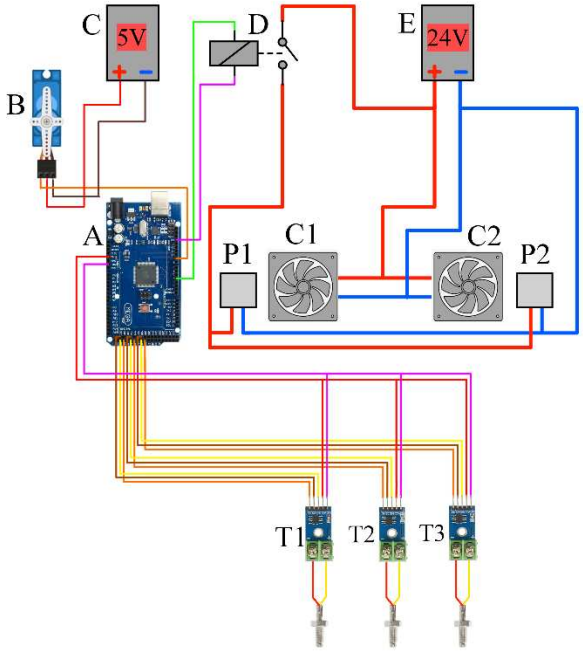
Em uma das extremidades da câmara fria há uma porta de acesso com elevação por um servomotor que realiza a sua abertura e fechamento com a finalidade de simular a entrada e a saída de cargas.

A temperatura da câmara fria é medida por três termopares tipo *K* instalados ao longo do tampo superior, sendo o primeiro termopar próximo à porta de elevação, o segundo no centro da câmara e o terceiro no fundo desta. A temperatura medida pelo termopar no centro da câmara é a utilizada como variável controlada pelo sistema de controle de temperatura, sendo a variável manipulada a tensão de alimentação elétrica das pastilhas Peltier por meio do acionamento ou desligamento de um relé de estado sólido.

Os valores das temperaturas medidas são aquisitadas por meio de uma placa Arduino modelo Mega que também executa o controle da temperatura. O modo de controle atual é do tipo *on-off*; mas, poderá ser futuramente configurado para a implementação de sistemas de controle com sinais do tipo PWM, com a finalidade de se emular sistemas de controle P, PI ou PID (Seborg *et al.*, 1989; Luyben, 1990; Sundaresan & Krishnaswamy, 1978).

Na Figura 3 é apresentado o esquema elétrico do protótipo, contemplando os principais componentes utilizados.

Figura 3 – Esquema elétrico do protótipo



Fonte: Autoria própria (2026).

A legenda da Figura 3 é apresentada a seguir:

A - Arduíno Mega
B - Servo motor da portinhola
C - Fonte 5 Vcc de alimentação do servo motor
D - Relé de estado sólido de ativação das placas Peltier
E - Fonte 24 Vcc de alimentação das placas Peltier e ventiladores
P1; P2 - Placas Peltier
C1; C2 - Ventiladores de refrigeração das placas Peltier
T1, T2 e T3 - Termopares

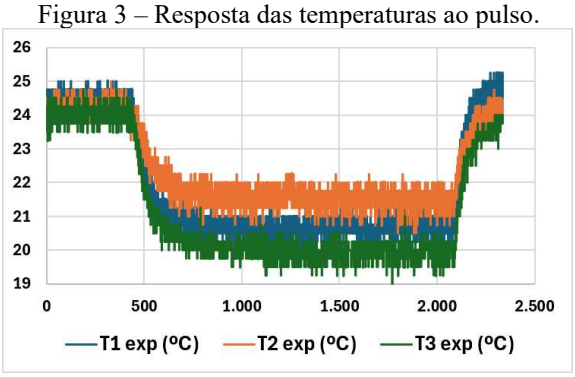
Para testar o funcionamento do protótipo foi aplicado uma variação do tipo pulso na potência elétrica de acionamento da placas de Peltier. A variação consistiu basicamente em ligar o sistema de resfriamento por um tempo pré-estabelecido e posteriormente desligá-lo. O entendimento do que acontece com a temperatura no interior do armazém se torna mais fácil se for considerada uma variação simples na temperatura do ar no interior do protótipo.

Para esta finalidade, foi considerada a aplicação de uma variação do tipo pulso com duração aproximada de 1.500 segundos na potência das placas de Peltier, com amplitude igual a 150 W.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento temporal das temperaturas medidas no interior do protótipo está apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Resposta das temperaturas ao pulso.



Fonte: Autoria própria (2026).

Os valores de temperatura apresentados na Figura 3 foram aquisitados na taxa de 1 valor a cada 0,5 segundos e apresentam elevada variabilidade. Cumpre destacar que o conceito de variabilidade adotado neste trabalho diz respeito à flutuação do valor amostrado em torno de um valor médio.

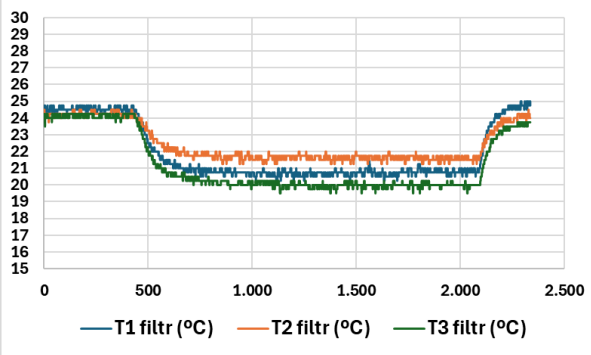
A razão para a existência de tal variabilidade está ligada principalmente à precisão do conversor analógico/digital usado pela placa de aquisição de dados Arduino Nano.

Os valores de temperatura apresentados na Figura 4 foram filtrados, isto é, foi aplicado um filtro do tipo mediana – disponível na própria planilha eletrônica usada para construir o gráfico – considernando os oito valores anteriores a cada instante plotado no gráfico após decorridos 3,5 segundos do início da aquisição de dados.

O critério usado para definir o flitro do sinal foi heurístico, isto é, feito com base na tentativa-e-erro e observando o comportamento dos valores coletados das temperaturas. Procurou-se evitar que o filtro provocasse o deslocamento temporal da tendencia de comportamento de cada curva, o que caracterizaria um atraso no sinal. Este atraso poderia mascarar a real dinâmica do processo (Ziegler & Nichols, 1942).

Oportuno destacar que existem outros tipos de filtros de sinal, os quais podem até apresentar melhores resultados. Contudo, neste trabalho não se buscou analisar outros tipos de filtros, sendo prevista esta etapa em estudos futuros usando o protótipo (Melo & Pinto, 2008).

Figura 4 – Resposta das temperaturas ao pulso.



Fonte: autoria própria (2026).

As temperaturas *T1 filtr* e *T3 filtr* foram medidas nas extremidades do protótipo, mais próximas a cada placa Peltier. A temperatura *T2 filtr* foi medida no ponto central do protótipo, sendo aproximadamente 1ºC maior do que as outras durante o período em que o sistema de resfriamento esteve acionado.

Oportuno destacar que os valores medidos apresentam incertezas inerentes ao conjunto elemento sensor e conversor analógico/digital da placa Arduino Nano e que estas incertezas não foram avaliadas neste trabalho.

O tempo de resposta do sistema de resfriamento durante o iníco da etapa de resfriamento foi da ordem de 90 segundos, avaliado de maneira simplifcada com base na variação inicial das temperaturas. Este tempo de resposta foi considerado coerente para as dimensoes do protótipo, levando em conta que o isolamento térmico aplicado não é perfeito e que a porta de acesso não foi aberta. O tempo de resposta do sistema na etapa final do resfriamento, quando as placas de Peltier foram desligadas foi levemente menor, demonstrando que o aumento dos valores da temperaturas ocorreu em aproximadamente 60 segundos.

O estudo dos tempos de resposta deve ser aprofundado com base na metodologia tradicionalmente empregada na área de modelagem matemática de sistemas, de maneira a permitir uma caracterização mais precisa da dinâmica do processo (Garcia, 2005; Gedraite, 2021).

CONCLUSÃO

O estudo realizado neste trabalho, permitiu a avaliação de situações tipicamente encontradas em operações de armazenamento de sementes em armazéns refrigerados.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a temperatura do protótipo apresentou comportamento coerente ao esperado, diminuindo ao longo do tempo de funcionamento do sistema de refrigeração. Pode-se, ainda, concluir que o isolamento térmico do protótipo necessita ser melhorado, diminuindo a infiltração de calor pelas paredes do mesmo.

Adicionalmente, esse trabalho permitiu que um conteúdo abstrato que diz respeito ao comportamento dinâmico de um sistema seja traduzido de maneira simples e observável ao estudante do curso de graduação, facultando a este a melhoria do processo de apropriação do conhecimento.

É recomendada a continuidade deste trabalho, contemplando o funcionamento do sistema de refrigeração no modelo e – se possível – a realização de medições experimentais da vazão de ar infiltrado com os respectivos valores de temperatura e umidade.

Futuramente, o emprego de um modelo matemático a parâmetros concentrados para representar o processo. permitirá verificar a coerência do comportamento da temperatura do protótipo tanto em condição de ausência de abertura da porta quanto em condição de abertura da mesma, sendo possível avaliar a contribuição do sistema de refrigeração implementado.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Universidade Federal de Uberlândia pelo apoio na realização da montagem do protótipo e pela concessão da oportunidade de realização desta iniciação científica voluntária.

REFERÊNCIAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 16401-1 – Instalações de ar-condicionado – Sistemas centrais e unitários. Parte 1: Projeto das instalações. 2008. 60 p.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 16401-1 – Instalações de ar-condicionado – Sistemas centrais e unitários. Parte 2: Parâmetros de conforto térmico. 2008. 7 p.

ASHRAE. ASHRAE Refrigeration 2010 - SI Edition. Atlanta: ASHRAE, 2010.

GARCIA, C. Modelagem e Simulação de Processos Industriais e de Sistemas Eletromecânicos. São Paulo, SP: EDUSP, 2005, 678p.

GEDRAITE, R. Resumo sobre as características das respostas de sistemas. Comunicação Pessoal: UFU/MG, 2021.

LUYBEN, W. L. Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers. 2nd Ed. McGraw-Hill 1990;

MACAGNAN, M. H. Capítulo 8 - Carga Térmica. Unisinos, São Leopoldo, outubro, 2015.

MELO JR., P.A.; PINTO, J. C. C. da S. Introdução à Modelagem Matemática e Dinâmica Não Linear de Processos Químicos. Rio de Janeiro, RJ: COPPE - UFRJ, 2008.

SCHMITZ, M. I. Determinação de parâmetros termodinâmicos para projetos de equipamentos de refrigeração de carrocerias refrigeradas. Lajeado, 2016.

SEBORG, J. M.; EDGARD, T.F & MELLICHAMP, D. A. Process Dynamics and Control. Wiley 1989;

SEBRAS. Infiltração em câmara frigorífica industrial: como reduzir os impactos? Disponível em: https://sebras.com.br/2019/10/14/infiltracao-camara-frigorifica-industrial/. Acesso em: 10 de Agosto de 2022.

SUNDARESAN, K. R.; KRISHNASWAMY. P. R. Estimation of time delay, time constant parameters in time, frequency and Laplace domains. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 56, n. 2, p. 257-62, Apr. 1978

ZIEGLER, J. G.; NICHOLS, N. B. Optimum settings for automatic controllers. Transactions of the ASME, v. 64, n. 11, p. 759, Nov. 1942.

EIXO TEMÁTICO

Processos Biotecnológicos

12 trabalhos publicados

APROVEITAMENTO DE BAGAÇO DE MALTE NA PRODUÇÃO DE BIOLIXIVIANTE PARA RECUPERAÇÃO DE METAIS DE BATERIAS EXAURIDAS

[1]Nícolas C. F. Cunha, [2]Victor J.R. Santos e [3]Miriam M. Resende

[1]Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2]Discente do curso de doutorado da Faculdade de Engenharia Química
[3]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.
[3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Bloco 1K, Sala 1K 203, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

e-mail: nicolas.cunha@ufu.br

RESUMO. O descarte de baterias de lítio exige rotas sustentáveis de reciclagem. Neste trabalho, avaliou-se a produção de ácido glucônico por *Penicillium oxalicum* em hidrolisado de bagaço de malte (BSG) e a lixiviação de metais por ácidos orgânicos. O BSG sofreu hidrólise ácida (1% H_2SO_4, 121 °C, 1 hora). Ensaios (28 °C, 130 rpm) compararam o hidrolisado ao meio Czapek e controle, com cinética via HPLC. Nos testes práticos, o ácido lático obteve maior extração (68,65% Mn; 97,43% Li), seguido pelo glucônico (57,28% Mn; 95,71% Li) e o acético (menos eficaz). Em 3 dias, a biossíntese no BSG alcançou 0,21 $g \cdot L^{-1}$, superando em ~100% o Czapek e o controle (0,11 $g \cdot L^{-1}$). A cinética de 7 dias apontou acúmulo de glicose (1,74 $g \cdot L^{-1}$) e variações na síntese atreladas à falta de controle de condições de fermentação. O BSG demonstra grande potencial como substrato de baixo custo.

Palavras-Chave: extração de lítio, extração de manganês, ácidos orgânicos, fermentação, hidrólise ácida.

INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento de novas tecnologias, é notório o aumento da demanda por meios de armazenamento para suprir a necessidade energética desses equipamentos. Nesse contexto, estudos conduzidos por Mayyas *et al.* (2018) revelam que as baterias de íons de lítio têm se demonstrado altamente eficazes para o abastecimento de diversos aparelhos eletrônicos e, principalmente, de modelos de carros elétricos, o que acentua a utilização global desse tipo de bateria.

Entretanto, com a produção massiva dessa célula energética, os danos ao meio ambiente são intensificados com o descarte inapropriado dos materiais residuais das baterias, evidenciado pela contaminação por metais em solos e corpos hídricos.

Diante desse problema, a reciclagem e a recuperação dos metais críticos utilizados na fabricação de baterias despontam como alternativas fundamentais. Tais práticas contribuem para a minimização dos danos causados na natureza e, ao mesmo tempo, atenuam a escassez de matéria-prima. Para isso, técnicas como pirometalurgia e hidrometalurgia são exemplos de rotas de processamento físico-químico utilizadas para extrair e separar os metais do material processado. Contudo, para a hidrometalurgia esses processos envolvem um grande consumo de reagentes químicos e há a emissão de gases tóxicos, e, para a pirometalurgia, há a demanda de altas temperaturas para promover a fusão e incineração do material, além da possível perda de resíduo durante o processo (Alipanah *et al.*, 2023).

Buscando contornar as limitações geradas pelo elevado custo energético e também pelo uso de agentes químicos agressivos, a biolixiviação — principal vertente da biohidrometalurgia — surge como método alternativo mais ecológico e sustentável para recuperação de metais como lítio (Li) e manganês (Mn), utilizando ácidos orgânicos e inorgânicos produzidos a partir de microrganismos como agentes lixiviantes (Desmarais *et al.*, 2020).

Apesar da utilização desses metabólitos para promover a solubilização dos metais causar menos danos ao meio ambiente, os ácidos inorgânicos ainda são capazes de emitir poluentes e subprodutos nocivos à natureza durante o processo, enquanto ácidos orgânicos produzem produtos mais fáceis de serem tratados e menos tóxicos (Fan *et al.*, 2020). Em pesquisas conduzidas pelos mesmos autores utilizando ácido glucônico como agente lixiviante, mais de 95% de metais como lítio e manganês foram extraídos de resíduos de baterias utilizadas nos ensaios, comprovando a eficiência do composto em técnicas de biolixiviação.

Por sua vez, o ácido glucônico é um composto

orgânico sintetizado pela oxidação da glicose, o qual ocorre primariamente por via fermentativa empregando cepas fúngicas, com destaque para os gêneros *Aspergillus* e *Penicillium* (Ramachandran *et al.*, 2006).

Contudo, a viabilidade econômica da biossíntese do ácido em larga escala esbarra no alto custo dos meios de cultura comerciais necessários para a nutrição microbiana. Segundo resultados de estudos conduzidos por Pucci *et al.* (2023), o uso de resíduos agroindustriais ricos em amido como fonte de substrato conjunto a utilização de enzimas amilases demonstra-se eficaz em processos fermentativos com foco na produção de ácido glucônico. Com base nisso, o presente estudo consiste em uma investigação exploratória inicial que busca avaliar a produção de ácido glucônico com potencial biolixiviante através de fermentação utilizando *Penicillium oxalicum* como fungo produtor, além de caldo hidrolisado de bagaço de malte (do inglês, *Brewer's Spent Grain* - BSG) como fonte de carbono. Adicionalmente, visando avaliar a aplicabilidade de ácidos orgânicos na recuperação de metais, foram conduzidos ensaios de lixiviação utilizando fórmulas comerciais de ácido glucônico, ácido acético e ácido lático.

METODOLOGIA

Neste estudo foram utilizadas cepas do gênero *Penicillium*, ATCC-24784 (*P. oxalicum*), as quais foram gentilmente cedidas pela Fundação Oswaldo Cruz para ensaios de fermentação.

Tratamento do resíduo de baterias e ensaios de lixiviação

A metodologia utilizada para o tratamento químico e físico do material foi realizada seguindo o trabalho de Santos *et al.* (2026). Inicialmente, as baterias de lítio (modelo CR2032 – $LiMnO_2$) foram imersas em um recipiente contendo solução de NaCl a 1 mol·L^{-1} e mantidas submersas por 2 horas para descarregarem. Em seguida, as baterias foram desmontadas e o resíduo contendo os metais foi devidamente triturado em moinho rotativo de esferas. Para dissolver o material e realizar a caracterização química, uma solução de água-régia foi preparada utilizando proporção de 3:1 (v/v) de HCl e HNO_3, respectivamente. O processo de digestão foi conduzido a uma temperatura de 80 ºC durante 2 horas, fixando-se uma razão sólido-líquido de 1 g·L^{-1}.

Após a dissolução do material sólido em água-régia, a solução foi filtrada a vácuo utilizando papel-filtro quantitativo (Cód. 504111; retenção de partículas: 7-12 µm) e funil de Büchner. A composição metálica do material catódico foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), utilizando um equipamento SHIMADZU (modelo AA-7000) equipado com chama de acetileno.

Em seguida, o resíduo das baterias foi submetido ao processo de lixiviação utilizando ácidos orgânicos a uma concentração de 2 mol·L^{-1} por 20 minutos e razão sólido-líquido de 30 g·L^{-1}. O ensaio foi conduzido em bancada com agitação magnética a 200 rpm usando um reator encamisado a 60 °C. Os compostos selecionados como agentes lixiviantes foram: ácido glucônico, ácido acético e ácido lático.

Por fim, as concentrações de lítio e manganês recuperados foram medidas com base em curvas de calibração feitas previamente no intervalo de 1 a 7 mg·L^{-1} no AAS, sendo que as amostras foram diluídas de modo que o valor medido estivesse inserido dentro dessa faixa.

Pré-tratamento do bagaço de malte e hidrólise ácida da biomassa

Para remover a umidade e conservar os açúcares presentes na biomassa do resíduo, o preparo das amostras do bagaço de malte, incluindo as etapas de secagem e adequação granulométrica, foi realizado seguindo as diretrizes do Protocolo Analítico Laboratorial (LAP) estabelecido pelo *National Renewable Energy Laboratory* - NREL (Hames *et al.*, 2008). Para isso, 200 g do BSG úmido foram pesados, fracionados em porções de 10 g e armazenados em tubos Falcon, os quais foram levados a um ultrafreezer por 24 horas e, posteriormente, ao liofilizador por mais 24 horas. Após a secagem completa do material, a biomassa seca foi submetida à redução granulométrica utilizando um moinho de lâminas rotativas e armazenada adequadamente em um recipiente plástico.

Com o intuito de disponibilizar os açúcares presentes na matriz lignocelulósica e facilitar a assimilação pelo fungo, foi conduzida uma hidrólise ácida seguindo o método adotado por Rojas-Chamorro *et al.* (2020) em seus estudos. Para isso, uma solução de ácido sulfúrico 1% (m/m) foi preparada e adicionada ao BSG seco em frascos Erlenmeyer, utilizando-se 5 g de biomassa para 50 mL de solução ácida, mantendo uma proporção sólido-líquido de 1:10 (m/v). Paralelamente, frascos controle foram preparados substituindo-se a solução ácida por água destilada, permitindo a comparação dos resultados obtidos com a hidrólise ácida e sem o tratamento químico. Em seguida, os frascos foram vedados com tampões de algodão e papel kraft, amarrados com barbante. A hidrólise foi conduzida em autoclave por 1 hora a uma temperatura operacional de 121 °C.

Logo, realizou-se a correção do pH das amostras utilizando ácido clorídrico (HCl a 1 mol·L^{-1}) e hidróxido de sódio (NaOH a 1 mol·L^{-1}) com medição em pHmetro

digital de bancada (Bel Engineering: W3B) a fim de manter o pH em torno de 6,00.

Preparo do meio de cultura controle (Czapek-Dox)

Além do hidrolisado, preparou-se o meio de cultivo líquido Czapek para comparativo de resultados, usando dextrose como fonte de carbono principal. Para isso realizou-se a dissolução de: 20 $g \cdot L^{-1}$ de dextrose; 2 $g \cdot L^{-1}$ de nitrato de sódio (Isofar: Ref. 375); 1 $g \cdot L^{-1}$ de fosfato dibásico de potássio (Alphatec: CAS 7758-11-4); 0,5 $g \cdot L^{-1}$ de sulfato de magnésio (Alphatec: CAS 10034-99-8); 0,5 $g \cdot L^{-1}$ de cloreto de potássio (Alphatec: 7447-40-7); 0,01 $g \cdot L^{-1}$ de sulfato ferroso (Dinâmica: CAS 7782-63-0); e 1 $g \cdot L^{-1}$ de sulfato de amônio (ACS Científica: R14010500) em 1 L de água destilada. Após o preparo, o meio foi distribuído em frascos Erlenmeyer e esterilizado em autoclave a 121 °C por 15 minutos.

Inoculação da cepa fúngica

Para efetuar o repique do *Penicillium oxalicum*, formulou-se o meio de cultura Batata-Dextrose-Ágar (BDA; Sigma-Aldrich: Millipore 70139), preparando uma suspensão de 39 $g \cdot L^{-1}$ em água destilada, composta por 15 $g \cdot L^{-1}$ de ágar, 20 $g \cdot L^{-1}$ de dextrose e 4 $g \cdot L^{-1}$ de extrato de batata.

Posteriormente, a mistura foi submetida ao processo de esterilização em autoclave a 121 °C por 15 minutos e vertida em placas de Petri previamente esterilizadas. Tal operação foi conduzida em capela de fluxo laminar, a qual foi previamente submetida à incidência de radiação ultravioleta (UV) germicida por 20 minutos, garantindo a assepsia do ambiente e dos insumos.

Após a solidificação do meio (aproximadamente 40 minutos), realizou-se a inoculação do fungo por espalhamento em superfície em uma capela, utilizando uma alça de Drigalski, um bico de bunsen e álcool 70% para evitar contaminações na amostra. Em seguida, as placas já inoculadas com o microrganismo foram vedadas com filme plástico e papel kraft, sendo incubadas em estufa a uma temperatura de 28 ºC por 3 dias para assegurar o crescimento e desenvolvimento do fungo. O crescimento das colônias foi monitorado periodicamente para atestar a pureza do cultivo e garantir a ausência de contaminações.

Assim que o período de incubação foi finalizado, utilizou-se uma alça de platina para coletar o crescimento fúngico obtido em uma placa, transferindo-o para cada frasco Erlenmeyer contendo o hidrolisado do bagaço de malte e o controle, ao total, dez frascos foram preparados.

Paralelamente, o mesmo processo descrito acima foi realizado para a inoculação da cepa ATCC 24784 em meio líquido Czapek.

Ensaios de fermentação e análise dos metabólitos

Os ensaios de fermentação foram conduzidos em incubadora shaker a 28 °C e agitação a 130 rpm. O experimento foi dividido em duas abordagens analíticas principais. A primeira abordagem constituiu-se de um ensaio de ponto final com duração de 3 dias. Para garantir a confiabilidade e a reprodutibilidade dos dados, essa etapa foi conduzida em duplicata, englobando os experimentos utilizando o hidrolisado de BSG como meio de cultura, o controle de água destilada com bagaço de malte e o meio Czapek.

A segunda abordagem visou avaliar a evolução da produção do ácido glucônico ao longo do tempo por meio de um estudo cinético de 7 dias, adotando-se o método de frascos de sacrifício. Para isso, frascos individuais foram preparados para cada ponto de curva. O tempo inicial (dia 0) foi estabelecido a partir da amostragem do meio imediatamente após a inoculação do fungo.

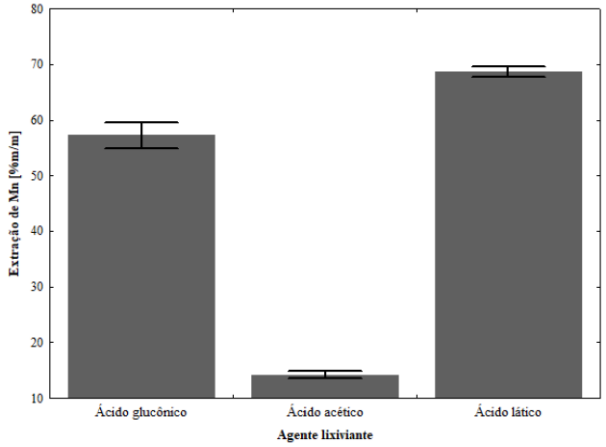
Após a finalização de cada tempo de incubação, os respectivos frascos foram removidos da incubadora e o caldo fermentado foi filtrado a vácuo utilizando papel-filtro quantitativo (Cód. 504111; retenção de partículas: 7-12 µm) e funil de Büchner, promovendo a separação da biomassa fúngica (*pellets* miceliais) e a obtenção do caldo livre de células. Em seguida, uma alíquota de 1 mL foi recolhida de cada filtrado, diluída em água destilada (1:9, v/v) e submetida a uma nova filtração em filtro de acetato de celulose para seringa (Chromafil: CA-20/25; diâmetro de poro: 0,20 µm). O líquido filtrado foi transferido para *vials* de 1,5 mL para a posterior quantificação das concentrações de açúcares e metabólitos em um sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) equipado com uma coluna analítica C610H.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente verificou-se a porcentagem de lítio e manganês presente nos resíduos catódicos, seguido da quantidade dos mesmos metais recuperados após a biolixiviação. Posterior ao processo de digestão química em água-régia, filtração e análise por AAS, a caracterização elementar da massa catódica revelou uma composição de 61,69% (m/m) de manganês e 6,01% (m/m) de lítio.

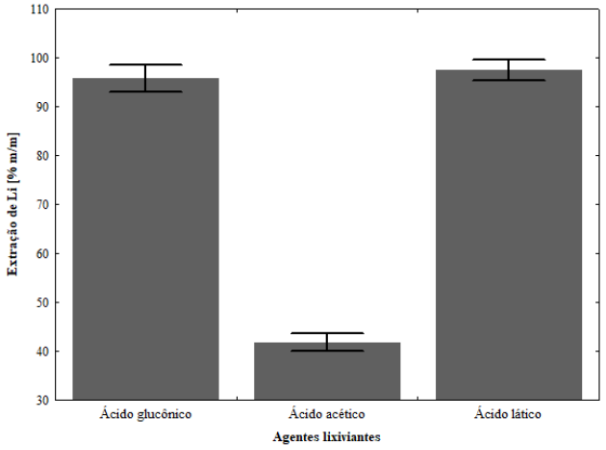
Figura 1 – Porcentagem de manganês recuperado através de lixiviação por diferentes ácidos comerciais. Os dados representam a média ± desvio padrão de

duplicatas.



Fonte: os autores (2026).

Figura 2 – Porcentagem de lítio recuperado através de lixiviação por diferentes ácidos comerciais. Os dados representam a média ± desvio padrão de duplicatas.

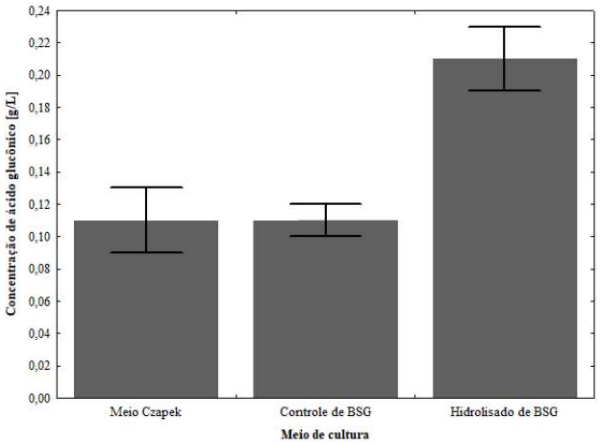


Fonte: os autores (2026).

Os resultados apresentados nas Figuras 1 e 2 esboçam a efetividade do ácido glucônico na solubilização do manganês e do lítio ao ser comparado a outros compostos orgânicos, com uma recuperação de 57,28% e 95,71% de cada metal, respectivamente. O ácido lático consolidou-se como o mais eficiente, promovendo recuperações de 68,65 ± 0,87% para o Mn e 97,43 ± 2,15% para o Li. O ácido glucônico obteve desempenho intermediário muito próximo ao do ácido lático — especialmente para a solubilização do Li —, enquanto o ácido acético apresentou os menores índices de extração (14,16 ± 0,65% para o Mn e 41,75 ± 1,82% para o Li). A porcentagem de lítio recuperada pelo ácido lático no presente ensaio é corroborada pelos resultados obtidos no trabalho de Roshanfar *et al.* (2019), que obteve melhor desempenho em lixiviações ao substituir o ácido glucônico por ácido lático em seus experimentos.

Após a comprovação da eficiência do ácido glucônico como agente lixiviante, a eficiência da produção desse composto por *Penicillium oxalicum* foi avaliada comparativamente em um período de 3 dias de fermentação, variando o meio de cultura entre o hidrolisado de bagaço de malte, o meio sintético (Czapek) e a amostra controle.

Figura 3 – Concentração de ácido glucônico obtida nos ensaios de fermentação por *Penicillium oxalicum*. Os dados representam a média ± desvio padrão de duplicatas.

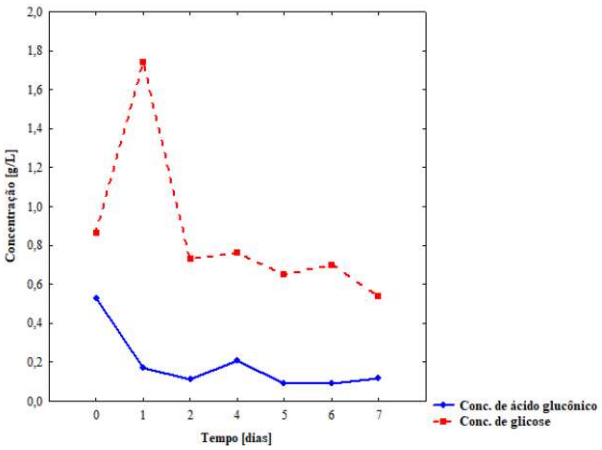


Fonte: os autores (2026).

Conforme observado na Figura 3, o pico de produção foi alcançado no meio contendo o hidrolisado de bagaço de malte, atingindo 0,21 $g \cdot L^{-1}$. Esse valor representa um ganho de aproximadamente 100% em relação à concentração de ácido glucônico obtida no ensaio com o meio de cultura Czapek (0,11 $g \cdot L^{-1}$). Além disso, a concentração obtida pela amostra controle sem o tratamento de hidrólise foi igual ao resultado utilizando meio de cultura Czapek, com diferença apenas nos valores de desvio padrão das duplicatas (0,01 $g \cdot L^{-1}$ e 0,02 $g \cdot L^{-1}$ respectivamente). O desempenho superior do meio BSG em relação ao controle evidencia a eficácia da hidrólise na disponibilização de açúcares para o fungo, potencializando seu metabolismo com mais nutrientes para produção do ácido.

Em sequência foram analisadas as concentrações de glicose e de ácido glucônico em um período de 7 dias de fermentação.

Figura 4 – Evolução da concentração de ácido glucônico e de glicose após fermentação de 7 dias por *Penicillium oxalicum* utilizando hidrolisado do bagaço de malte como meio de cultura.



Fonte: os autores (2026).

Como ilustrado pela Figura 4, nota-se um comportamento peculiar na concentração de glicose, atingindo seu valor máximo de 1,74 g·L⁻¹ no primeiro dia de fermentação. Essas flutuações podem indicar a liberação de açúcares por hidrólise enzimática realizada pelo *P. oxalicum*, convertendo a celulose residual presente na biomassa em glicose através da alta atividade da enzima β-glicosidase no meio fermentativo, conforme descrito por Zhao *et al.* (2023).

Ademais, percebe-se uma notável variação na concentração do ácido glucônico ao longo do processo, atingindo seu pico de 0,53 g·L⁻¹ no dia 0, logo após a inoculação da cepa fúngica. Esse pico repentino no tempo zero pode ser atribuído à produção acelerada catalisada pela enzima glicose oxidase já ativada nos esporos do inóculo, a qual sintetizou o ácido a partir da elevada oferta de açúcares na matriz nutritiva do hidrolisado. Outro fator impactante que justifica a flutuação nos valores de concentração do metabólito de interesse é a variação do pH durante a fermentação, cujo valor ideal para atividade da enzima glicose oxidase é de 5,5, segundo o estudo de Pal *et al.* (2016). Entretanto, como no presente ensaio o pH não foi controlado, é provável que a acidificação natural do caldo tenha causado inibição temporária na formação do ácido durante o processo, levando ao consumo secundário do metabólito pelo próprio fungo nos dias subsequentes.

CONCLUSÃO

Os ácidos orgânicos avaliados nesse estudo apresentaram potencial para a lixiviação de Li e Mn de resíduos de baterias exauridas de $LiMnO_2$. O ácido lático apresentou a maior eficiência de extração para ambos os metais, seguido pelos ácidos glucônico e acético.

Outrossim, foi apresentada a viabilidade do uso do caldo hidrolisado de bagaço de malte (BSG) como uma alternativa sustentável e de baixo custo para a produção de ácido glucônico por *Penicillium oxalicum*. A biossíntese atingiu um valor máximo de 0,21 g·L⁻¹ no ensaio de 3 dias, superando em ~100% o resultado obtido utilizando meio Czapek (0,11 g·L⁻¹) com dextrose como principal fonte de açúcar. Entretanto, a otimização das condições de fermentação é necessária para maximizar a produção dos metabólitos e, consequentemente, a eficiência da biolixiviação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e à Faculdade de Engenharia Química pelo suporte estrutural e financeiro, através dos órgãos de fomento CNPq e Fapemig, fundamentais para o desenvolvimento deste projeto.

Além disso, o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Nossos agradecimentos também à Fundação Oswaldo Cruz pela gentil cedência da cepa fúngica utilizada, e ao grupo PET Engenharia Química pelo constante incentivo à pesquisa acadêmica.

REFERÊNCIAS

ALIPANAH, M.; JIN, H.; ZHOU, Q.; BARBOZA, C.; GAZZO, D.; THOMPSON, V.; FUJITA, Y.; LIU, J.; ANDERKO, A.; REED, D. Sustainable bioleaching of lithium-ion batteries for critical metal recovery: Process optimization through design of experiments and thermodynamic modeling. Resources, Conservation and Recycling, v. 199, p. 107293, 2023.

DESMARAIS, M.; PIRADE, F.; ZHANG, J.; RENE, E. R. Biohydrometallurgical processes for the recovery of precious and base metals from waste electrical and electronic equipments: Current trends and perspectives. Bioresource Technology Reports, v. 11, p. 100526, 2020.

FAN, E.; SHI, P.; ZHANG, X.; LIN, J.; WU, F.; LI, L.; CHEN, R. Glucose oxidase-based biocatalytic acid-leaching process for recovering valuable metals from spent lithium-ion batteries. Waste Management, v. 114, p. 166-173, 2020.

HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, A.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. Preparation of Samples for Compositional Analysis: Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technical Report NREL/TP-510-42620. Golden: National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2008.

MAYYAS, A.; STEWARD, D.; MANN, M. The case for recycling: Overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries. Sustainable Materials and Technologies, v. 19, p. e00087, 2019.

PAL, P.; KUMAR, R.; BANERJEE, S. Manufacture of gluconic acid: A review towards process intensification for green production. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 104, p. 160-171, 2016.

PUCCI, E. F. Q.; BUFFO, M. M.; SOUSA, M. D. B.; TARDIOLI, P. W.; BADINO, A. C. An innovative multi-enzymatic system for gluconic acid production from starch using Aspergillus niger whole-cells. Enzyme and Microbial Technology, v. 171, p. 110309, 2023.

ROJAS-CHAMORRO, J. A.; ROMERO, I.; LÓPEZ-LINARES, J. C.; CASTRO, E. Brewer's spent grain as a source of renewable fuel through optimized dilute acid pretreatment. Renewable Energy, v. 148, p. 81-90, 2020.

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, v. 7, n. 1, p. 102794, 2019.

SANTOS, V. J. R.; GOUVÊA, J. S. M.; SILVA, M. T.; VIEIRA, R. B.; RESENDE, M. M.; CARDOSO, V. L. Hydrometallurgical Leaching of Metals from Button Batteries: Effect of the Citric Acid-to-Manganese Ratio on Extraction Efficiency. Journal of Sustainable Metallurgy, 2026.

ZHAO, S.; WANG, J.-X.; HOU, R.; NING, Y.-N.; CHEN, Z.-X.; LIU, Q.; LUO, X.-M.; FENG, J.-X. Novel Transcription Factor CXRD Regulates Cellulase and Xylanase Biosynthesis in Penicillium oxalicum under Solid-State Fermentation. Applied and Environmental Microbiology, v. 89, n. 6, p. e00360-23, 2023.

AVALIAÇÃO DA ENZIMA CROMATO - REDUTASE SINTETIZADA PELA BACTÉRIA *Rhodobacter capsulatus* NA REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE

[1] Matheus F. S. Dutra , [2] Daniela A. Santos e [3] Fabiana R. X. Batista

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Discente do curso de Pós-graduação em Engenharia Química
[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: matheus.dutra@ufu.br, dani.barrochello@ufu.br e frxbatista@ufu.br

RESUMO. A remediação microbiana de íons de metais pesados é realizada para minimizar sua toxicidade ao meio ambiente, utilizando bactérias que captam íons metálicos através dos grupos funcionais presentes em sua superfície. Dessa forma, o presente projeto propôs o estudo da redução do cromo pela bactéria *Rhodobacter capsulatus* visando a avaliação da produção da enzima cromato – redutase pela bactéria, responsável pela redução do cromo (VI) para cromo (III). Durante o processo fermentativo, a bactéria foi exposta ao efluente sintético constituído pelo meio *Rhodobacter capsulatus* V minimal medium - RCV (Weaver *et al*., 1975) acrescido de 1, 10, 20, 40 e 60 mg/L de cromo hexavalente. Identificou-se a presença da enzima cromato-redutase na estrutura intracelular microbiana e uma relação proporcional entre o aumento da atividade enzimática (0,45 a 12,87 U/mg de proteína) com o aumento da concentração de cromo hexavalente (1 a 60 mg/L), atingindo um comportamento próximo à saturação nas concentrações de 40 a 60 mg/L de Cr (VI).

Palavras-Chave: Bactérias púpuras não sulfurosas, biorremediação, atividade enzimática, fotofermentação.

INTRODUÇÃO

A utilização de métodos biológicos para a biorremediação de metais tóxicos presentes em efluentes tem despertado crescente interesse científico nas últimas décadas, principalmente em decorrência da intensificação das atividades industriais e do aumento da contaminação ambiental por metais pesados. Entre esses contaminantes, o cromo hexavalente [Cr (VI)] destaca-se pela elevada toxicidade, mobilidade e solubilidade em ambientes aquáticos, representando sério risco à saúde dos seres vivos (Su *et al*., 2021).

Com base nessa realidade, os microrganismos quando expostos a íons metálicos em seus "habitats naturais" desenvolvem diferentes estratégias adaptativas que incluem a utilização de metais-traço em processos metabólicos essenciais, mecanismos de resistência a concentrações tóxicas, tolerância celular e processos de detoxificação. Nesse contexto, microrganismos como bactérias, fungos, leveduras e algas podem remover ou transformar Cr (VI) por meio de mecanismos como biossorção, bioacumulação, efluxo de cromato e redução enzimática do cromato (Sandana *et al*., 2015; Thatoi et al., 2014).

Entre os mecanismos de detoxificação microbiana, a redução enzimática de Cr (VI) constitui uma das vias mais relevantes devido à conversão do cromo hexavalente em cromo trivalente [Cr (III)], forma considerada menos tóxica no meio ambiente. As enzimas envolvidas nesse processo são geralmente classificadas em dois grupos principais: redutases associadas à membrana e redutases intracelulares, de acordo com sua localização celular e mecanismo de atuação. As redutases intracelulares, localizadas no citoplasma, utilizam cofatores redutores, como nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH) e Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo Fosfato reduzido (NADPH), para promover a transferência de elétrons necessária à redução do Cr (VI) para Cr (III) (Tan *et al*., 2020).

Portanto, essa redução do Cr (VI) é possível devido aos processos enzimáticos ou processos não enzimáticos presentes em vários microrganismos, principalmente em bactérias púrpuras não sulfurosas (Sousa *et al*., 2023). Esses metais podem interferir direta ou indiretamente na atividade enzimática, nos mecanismos de transporte celular e no metabolismo desses microrganismos, afetando consequentemente o potencial de biorremediação.

Almejando resultados mais aprofundados sobre os processos enzimáticos da *Rhodobacter capsulatus*, foram realizados experimentos com o intuito de atestar o mecanismo de redução enzimática intracelular do cromo

hexavalente, presente nesse microrganismo. Para isso o extrato enzimático livre de células (fração citosólica) da bactéria foi exposto a um efluente sintético contendo uma concentração de cromo hexavalente variando entre 1, 10, 20, 40 e 60 mg/L.

METODOLOGIA

Preparo do Meio de Manutenção da Bactéria

Neste trabalho foi utilizada a bactéria *Rhodobacter capsulatus* adquirida da coleção alemã de microrganismos e cultura de células, a DSMZ (German Collection of Microorganisms and Cell Culture). O cultivo do microrganismo foi realizado em meio basal RCV conforme descrito por Weaver *et al*. (1975). A bactéria foi cultivada em frascos schott (Duran) de 500 mL mantidos em câmara de germinação sob temperatura de 30 ± 2 °C e iluminação de 2500 lux. A reposição com meio basal RCV fresco foi realizada após 14 dias de crescimento microbiano.

Determinação do Cromo Hexavalente

A quantificação da concentração de cromo hexavalente foi determinada pelo método colorimétrico utilizando o reagente 1,5 - difenilcarbazida e o uso do espectrofotômetro, com leitura de absorbância a 540 nm conforme a metodologia de American Public Health Association (APHA, 2005).

Determinação da Atividade da Enzima Cromato-Redutase

Para determinar a atividade enzimática em extratos livres de células, amostras de 20 mL da solução mãe da *R. capsulatus* foram coletadas e centrifugadas a 8000 rpm durante 15 min. Após o descarte do sobrenadante, o sedimento foi ressuspendido em igual volume do sobrenadante com uma solução de tampão fosfato 0,2 M (pH 7,2) em gelo.

Posteriormente, para efetuar a lise celular e extração da enzima intracelular, adicionou-se cerca de 20 g de pérolas de vidro nos tubos contendo a solução tampão com o sedimento, os quais foram agitados em vórtex durante 10 minutos no total, com ciclos de 1 minuto de agitação seguidos de descanso em banho de gelo para evitar o aquecimento da amostra e possíveis desnaturações da enzima.

A atividade da cromato-redutase do extrato livre de células da *R. capsulatus* foi determinada de acordo com o método de Karim *et al*., (2020) com algumas adaptações. Resumidamente, a mistura da reação continha 4 mL no total com diferentes volumes da solução estoque de $K_2Cr_2O_7$ 0,2 mM; tampão fosfato 0,2 M (pH 7,2); 0,8 mL de NADH 0,2 mM e 1,6 mL do extrato acelular, conforme descrito na Tabela 1.

Após 30 min de incubação a 30 °C, adicionou-se 0,5 mL de ácido tricloroacético (TCA) a 20% para interromper a reação e o Cr (VI) foi estimado pelo método do cromo hexavalente, descrito no tópico anterior. Um controle foi preparado de maneira semelhante, exceto que o extrato celular foi adicionado após a adição do TCA. Os ensaios foram realizados em triplicata, com o intuito de serem realizados as médias e desvio padrão dos resultados.

Tabela 1 - Quantidade dos reagentes adicionados para os ensaios de cromato-redutase.

Cr (mg/L)	Cr (µL)	NADH (µL)	Extrato Celular (µL)	Tampão Fosfato (µL)
1	20	800	1600	1580
10	200	800	1600	1400
20	400	800	1600	1200
40	800	800	1600	800
60	1200	800	1600	400

Fonte: o autor (2026).

A atividade enzimática foi determinada a partir da concentração de Cr (VI) reduzido. Uma unidade de atividade de cromato-redutase é definida como a quantidade de enzima que reduziu 1 µM de Cr (VI) por minuto a 30 °C. O conteúdo total de proteína no extrato livre de células foi determinado pelo método de Lowry (Shen, 2019) usando 10 - 100 µg de albumina de soro bovino (BSA) como padrão. A atividade específica do cromato-redutase é expressa em U/mg de proteína total.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos (Figura 1) demonstraram que a atividade da cromato-redutase aumentou progressivamente (0,45 a 12,87 U/mg de proteína) com o incremento da concentração inicial de Cr (VI), atingindo um comportamento próximo à saturação nas maiores concentrações avaliadas (40 a 60 mg/L de Cr (VI)).

A atividade específica variou de 0,45 a 12,87 U/mg de proteína, indicando resposta dependente do substrato e sugerindo que o sistema enzimático apresenta capacidade efetiva de redução de Cr (VI) em condições fisiológicas.

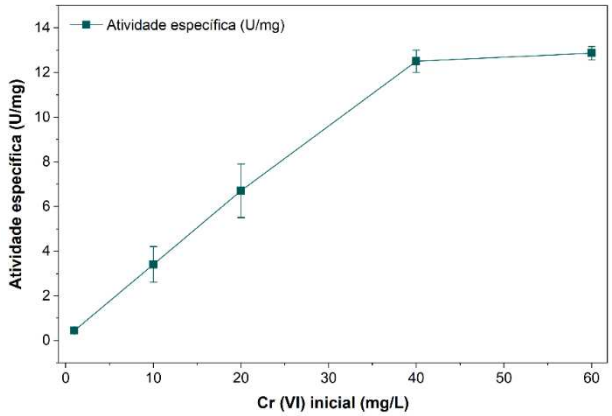
O aumento da atividade específica entre 1 e 40 mg/L de Cr (VI), seguido de estabilização entre 40 e 60 mg/L, caracteriza um perfil cinético compatível com o

modelo de Michaelis–Menten, o qual descreve que a velocidade de uma reação enzimática muda conforme a quantidade de substrato aumenta.

O ajuste dos dados ao modelo de Michaelis–Menten resultou em uma velocidade máxima (Vmax) aparente de aproximadamente 25,8 U/mg e uma constante de Michaelis-Menten (Km) - a concentração de substrato necessária para que uma reação enzimática atinja metade da sua velocidade máxima - de 53,4 mg/L, indicando afinidade moderada da enzima pelo Cr (VI). A tendência à estabilização da atividade específica em concentrações elevadas do substrato sugere aproximação da saturação catalítica do sistema enzimático (Rajyalaxmi *et al*., 2019).

A pequena diferença observada entre as atividades específicas obtidas em 40 mg/L (12,51 U/mg) e 60 mg/L (12,87 U/mg) sugere que a enzima atingiu condição próxima da saturação catalítica, na qual a velocidade da reação passa a ser limitada pela capacidade máxima de turnover da enzima e não mais pela disponibilidade de substrato (Pelley, 2007) (Sahin *et al*., 2023).

Figura 1 - Atividade da redutase de Cr (VI) em extratos acelulares *R. capsulatus*.



Fonte: o autor (2026).

Esse comportamento é consistente com diversos estudos envolvendo cromato-redutases bacterianas. Enzimas redutoras de Cr (VI) provenientes de bactérias Gram-negativas frequentemente apresentam atividades específicas variando entre aproximadamente 1 e 20 U/mg em extratos celulares brutos, dependendo da espécie microbiana, do cofator utilizado e das condições do ensaio. Estudos com algumas bactérias reportaram atividades específicas nessa mesma ordem de magnitude, especialmente quando os ensaios são realizados utilizando NADH como doador de elétrons e quantificação de Cr (VI) residual por difenilcarbazida (Rajyalaxmi *et al*., 2019; Thatoi *et al*., 2014).

A utilização de NADH como cofator redutor indica que a redução do Cr (VI) provavelmente ocorreu via transferência enzimática de elétrons. Nesse mecanismo, o NADH atua como doador eletrônico, sendo oxidado a NAD^+, enquanto o Cr (VI) é reduzido progressivamente até Cr (III). Diversas cromato-redutases descritas na literatura pertencem à classe das flavoproteínas dependentes de NADH ou NADPH, utilizando mononucleotídeo de flavina (FMN) ou dinucleotídeo de flavina-adenina (FAD) como grupos prostéticos para mediar a transferência eletrônica (Long *et al*., 2020). Durante esse processo, podem ser formados intermediários reativos de Cr (V) e Cr (IV), frequentemente associados à geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), o que contribui para o estresse oxidativo induzido pelo cromo hexavalente.

Outro aspecto relevante refere-se ao comportamento cinético observado nas maiores concentrações de Cr (VI). Embora o cromo hexavalente seja altamente tóxico e potencialmente inibitório para diversas enzimas celulares, não foi observada queda significativa da atividade em 60 mg/L. Isso sugere relativa tolerância do sistema enzimático ao metal dentro da faixa experimental avaliada. Tal comportamento pode estar associado à adaptação fisiológica bacteriana ao estresse oxidativo ou à presença de mecanismos antioxidantes complementares no extrato celular (Gautam *et al*., 2021).

Em linhas gerais, os resultados demonstram que o sistema avaliado apresentou capacidade significativa de redução de Cr (VI), com atividades específicas compatíveis com aquelas descritas para cromato-redutases microbianas na literatura. A resposta cinética observada, associada à estabilidade da atividade em concentrações elevadas de cromo, evidencia o potencial biotecnológico da enzima para aplicações em processos de biorremediação de ambientes contaminados por metais pesados.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram a capacidade do extrato intracelular de *Rhodobacter capsulatus* em promover a redução do cromo hexavalente [Cr (VI)], evidenciando a presença e a atividade da enzima cromato-redutase no sistema avaliado. A atividade específica da enzima apresentou aumento progressivo com o incremento da concentração de Cr (VI), variando de 0,45 a 12,87 U/mg de proteína nas condições experimentais estudadas.

A utilização do NADH como cofator redutor reforça a possibilidade de ocorrência de transferência enzimática de elétrons durante o processo de redução do Cr (VI). Dessa forma, os resultados obtidos confirmam o potencial da *R. capsulatus* como fonte de enzimas capazes de atuar na transformação do Cr (VI),

contribuindo para a diminuição da toxicidade desse contaminante.

Assim, a cromato-redutase produzida por *Rhodobacter capsulatus* apresenta potencial para aplicação em processos biotecnológicos destinados à biorremediação de efluentes contaminados com cromo.

Para futuros trabalhos, a realização de estudos sobre a avaliação da influência de fatores como pH, temperatura, concentração de cofator e presença de outros contaminantes sobre a atividade enzimática é interessante, visando à otimização do processo e à sua possível aplicação em sistemas de tratamento de efluentes.

AGRADECIMENTOS

Os autores também gostariam de agradecer à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

REFERÊNCIAS

APHA AWWA. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, 2005.

GAUTAM, A.; KUSHWAHA, A.; RANI, R. Chapter 20 - Microbial remediation of hexavalent chromium: An eco-friendly strategy for the remediation of chromium-contaminated wastewater. *In*: SHAH, Maulin; RODRIGUEZ-COUTO, Susana; MEHTA, Kavit (Orgs.). The Future of Effluent Treatment Plants. Elsevier, 2021. p. 361–384.

KARIM, M.; D EKRAMUL. Biotransformation of chromium (VI) by Bacillus sp. isolated from chromate contaminated landfill site. Chemistry and Ecology, v. 36, n. 10, p. 922–937, 25 nov. 2020.

LONG, B.; YE, J.; ZHE Y.; JUNYU H.; YATING L.; ZHAO, Y.; SHI, J. Cr(VI) removal by Penicillium oxalicum SL2: Reduction with acidic metabolites and form transformation in the mycelium. Chemosphere, v. 253, p. 126731, 2020.

PELLEY, J. W. 4 - Enzymes and Energetics. *In*: Elsevier's Integrated Biochemistry. Philadelphia: Mosby, 2007. p. 29–36.

RAJYALAXMI, K.; RAMCHANDER M.; S. GIRISHAM; REDDY S. Chromate Reduction by Purple Non Sulphur Phototrophic Bacterium Rhodobacter sp. GSKRLMBKU–03 Isolated from Pond Water. Proceedings of the National Academy of Sciences India Section B - Biological Sciences, v. 89, n. 1, p. 259–265, 4 mar. 2019.

SAHIN, A.; WEILANDT, R.; HATZIMANIKATIS, V. Optimal enzyme utilization suggests that concentrations and thermodynamics determine binding mechanisms and enzyme saturations. Nature Communications , v. 14, n. 1, 1 dez. 2023.

SANDANA M., GERALDINE, J.; SUJATHA, D.; ROSE, C. Inducible chromate reductase exhibiting extracellular activity in Bacillus methylotrophicus for chromium bioremediation. Microbiological Research, v. 170, p. 235–241, 1 jan. 2015.

SHEN, CHANG-HUI. Chapter 8 - Quantification and Analysis of Proteins. *In*: Diagnostic Molecular Biology. Academic Press, 2019. p. 187–214.

SOUSA, L.; SANTOS F.; CARDOSO, V. L.; BATISTA, F. Light intensity effect on the performance of Rhodobacter capsulatus in removal of chromium from effluent. Journal of Water Process Engineering, v. 52, p. 103567, 2023.

SU, Y.; YUAN-CHENG G.; TAN, Y.; HAO-TIAN MAO; CAO, Y.; CHEN, Y. Highly efficient and sustainable removal of Cr (VI) in aqueous solutions by photosynthetic bacteria supplemented with phosphor salts. Chemosphere, v. 283, p. 131031, 2021.

TAN, H.; WANG, C.; ZENG, G.; LUO, Y.; LI, H.; XU, H.. Bioreduction and biosorption of Cr (VI) by a novel Bacillus sp. CRB-B1 strain. Journal of Hazardous Materials, v. 386, p. 121628, 2020.

THATOI, H.; DAS, S.; JIGNI M.; BHAGWAT PRASAD R.; DAS, N.. Bacterial chromate reductase, a potential enzyme for bioremediation of hexavalent chromium: A review. Journal of Environmental Management, v. 146, p. 383–399, 2014.

WEAVER, P.; WALL, D.; GEST, H. Characterization of Rhodopseudomonas capsulata. Archives of Microbiology, v. 105, n. 1, p. 207–216, 1975.

AVALIAÇÃO DA FICORREMEDIAÇÃO DO ÁCIDO 3,5-DINITROSSALICÍLICO POR *Arthrospira platensis*

[1]Maria Fernanda R. Campos, [1]Marina C. Cunha, [2]Erisson P. B. Lopes e [3]Fabiana R. X. Batista

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química.
[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).

e-mail: mariafernandacampos@ufu.br

RESUMO. O ácido 3,5-dinitrossalicílico (DNS) é um poluente orgânico recalcitrante. Este trabalho investigou a resposta metabólica da cianobactéria Arthrospira platensis frente ao uso do DNS (0 a 550 mg/L) visando a remediação de efluentes contendo este contaminante. Foram avaliados o crescimento, remoção do contaminante e produção de pigmentos fotossintéticos por 11 dias. Os resultados mostraram que a A. platensis manteve viabilidade celular em todas as condições, apresentando efeito hormético a 300 mg/L com aumento da produtividade em biomassa. A cinética revelou adsorção rápida à parede celular nas primeiras 24 horas (79% a 50 mg/L), sem evidências de biotransformação enzimática posterior. Os pigmentos foram preservados nas maiores concentrações de DNS, sugerindo um mecanismo de defesa por barreira extracelular. Concluiu-se que a cianobactéria tolera altas cargas de DNS sem degradá-lo metabolicamente, o que valida a proposição de aplicação futura em um sistema híbrido sequencial de adsorção físicoquímica seguida de polimento microalgal.

Palavras-Chave: poluentes orgânicos, compostos nitroaromáticos, efeito hormético, biossorção, tratamento de efluentes.

INTRODUÇÃO

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) representam uma classe de compostos de grande preocupação ambiental devido à sua elevada estabilidade química e recalcitrância biológica (Naidu, 2025; Scheringer *et al.*, 2012). Dentre esses poluentes, os compostos nitroaromáticos emergem como uma subcategoria, sendo amplamente utilizados em sínteses químicas, produção de explosivos e corantes. A presença de grupos nitro ($-NO_2$) acoplados ao anel benzênico reduz significativamente a densidade eletrônica da molécula, conferindo-lhe forte resistência a ataques oxidativos e clivagens enzimáticas, o que resulta em um elevado potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico para os organismos vivos (Tiwari *et al.*, 2019b).

Um representante dessa classe é o ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS, $C_7H_4N_2O_7$), amplamente utilizado em indústrias e laboratórios para a quantificação de açúcares redutores pelo método de Miller (Miller, 1959). O descarte contínuo e difuso do DNS, aliado à ausência de limites normativos específicos, provoca sua acumulação progressiva em corpos hídricos. A molécula possui sua estabilidade intensificada pelas interações entre os grupos nitro, carboxila e hidroxila, o que a torna um di-ânion em pH próximo à neutralidade, aumentando sua afinidade pela fase aquosa e sua resistência tanto à fotólise quanto à remoção por métodos convencionais (Anders e Borges, 2011; Divya *et al.*, 2022; Greene *et al.*, 2025; Perrin *et al.*, 2025).

Historicamente, a remediação de efluentes contendo compostos recalcitrantes tem dependido do uso isolado de métodos físico-químicos (como precipitação química, separação por membranas e adsorção) ou tratamentos biológicos dependentes de metabolismo ativo. Entretanto, essas abordagens de estágio único apresentam severas limitações operacionais, tais como alto custo energético, inibição das comunidades microbianas frente a altas concentrações do contaminante e a inevitável geração de passivos ambientais na forma de lodo ou adsorventes saturados (Ajiboye, Oyewo e Onwudiwe, 2021; Baskar *et al.*, 2022; Maal-Bared, 2020). A adsorção em carvão ativado, por exemplo, apresenta cinética rápida, porém promove apenas a transferência de fase do poluente, exigindo integração com outras tecnologias para a efetiva mitigação do impacto (Crini *et al.*, 2019; Satyam e Patra, 2024). Nesse cenário, a biorremediação é uma alternativa tecnicamente

viável que pode ser associada a processos físico-químicos em sistemas híbridos sequenciais.

A ficorremediação, em especial com o uso da cianobactéria *Arthrospira platensis*, apresenta uma elevada capacidade de operar simultaneamente pela biossorção passiva em sua parede celular e pela produção de biomassa de valor biotecnológico, aliada à fixação de carbono atmosférico (Mondal *et al.,* 2022; Sharma *et al*., 2022b). Uma vez que estudos demonstram que microalgas e cianobactérias toleram compostos nitroaromáticos (adsorvendo-os inicialmente, embora sem mineralização metabólica nas fases iniciais), este trabalho teve como objetivo investigar a resposta metabólica da *A. platensis* frente ao DNS.

METODOLOGIA

Os experimentos deste estudo foram desenvolvidos no Núcleo de Processos Biotecnológicos (Nucbio) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

Materiais e Microorganismos

O ácido 3,5-dinitrossalicílico (DNS, pureza ≥ 98%) foi obtido comercialmente. As soluções de DNS analítico puro foram preparadas pela dissolução do composto em NaOH 2 M, seguida pela adição de tartarato de sódio e potássio e diluição em água destilada, conforme método de Miller (1959). O microrganismo utilizado foi a cianobactéria *Arthrospira platensis* (cepa BMAK159), proveniente do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (USP). A cepa foi cultivada e mantida em meio Zarrouk estéril ajustado para pH 9, em condições estáticas a 28 ± 1 °C, sob intensidade luminosa de 3.000 a 3.500 lx e fotoperíodo de 12:12 h.

Delineamento Experimental

Para a avaliação da tolerância celular e da capacidade de remoção do contaminante, os ensaios foram conduzidos em frascos Erlenmeyer com volume útil de 100 mL. O inóculo de *A. platensis* em fase exponencial foi padronizado para uma concentração inicial de biomassa de 0,3 g/L. As culturas ativas foram submetidas ao meio Zarrouk suplementado com DNS analítico em quatro diferentes concentrações iniciais: 0 mg/L (controle biótico), 50 mg/L, 300 mg/L e 550 mg/L. O ensaio transcorreu ao longo de 11 dias em mesa agitadora operando a 150 rpm e 30 ± 1 °C, mantendo-se a iluminação e fotoperíodo da fase de manutenção. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Métodos Analíticos

Determinação de biomassa. O crescimento celular da cianobactéria foi quantificado pela leitura da absorbância das amostras a 680 nm em espectrofotômetro. Os valores de absorbância foram convertidos em concentração de sólidos voláteis (g/L) mediante uma curva de calibração prévia fundamentada nos princípios de gravimetria descritos por Bridgewater *et al.* (2017).

Quantificação de DNS residual. A eficiência de remoção do composto no meio de cultura foi determinada no sobrenadante, coletado após a centrifugação das alíquotas a 8.000 rpm durante 10 minutos. A concentração residual foi obtida por espectrofotometria UV-Vis no comprimento de onda de 366 nm, aplicando-se equações de curvas analíticas construídas tanto em água deionizada quanto em meio Zarrouk para corrigir eventuais interferências da matriz.

Análise de pigmentos fotossintéticos. A extração e quantificação de clorofila-a, clorofila-b e carotenoides totais ocorreram exclusivamente nos dias 0 e 11 do experimento. O sedimento celular foi ressuspendido em acetona 90% e submetido a lise mecânica em agitador vórtex com esferas de vidro (0,6 a 0,8 mm) (Junique *et al.*, 2021; Lichtenthaler e Buschmann, 2001). Após a extração sob ciclos de agitação e repouso em gelo, o extrato foi lido a 470, 630, 647, 664 e 750 nm, sendo a turbidez corrigida pela absorbância a 750 nm antes da aplicação das equações matemáticas de quantificação.

Análise Estatística

O tratamento dos dados obtidos foi executado utilizando os softwares Statistica e Excel. A avaliação da qualidade dos ajustes obedeceu ao coeficiente de determinação (R^2), enquanto a comparação das médias foi processada via Análise de Variância (ANOVA) com nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$). Para testes de múltiplas comparações, utilizou-se o teste de Tukey (HSD) ou o teste *t* de Student para grupos específicos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinéticas de Crescimento Celular e Remoção de DNS

A avaliação do comportamento metabólico da *A. platensis* frente ao estresse induzido pelo ácido 3,5-dinitrossalicílico (DNS) revelou que a cianobactéria foi capaz de aumentar a concentração de biomassa em todas as condições testadas, sem colapso celular ao longo dos 11 dias de cultivo. A evolução conjunta da biomassa e da concentração de DNS residual evidencia a adaptação do

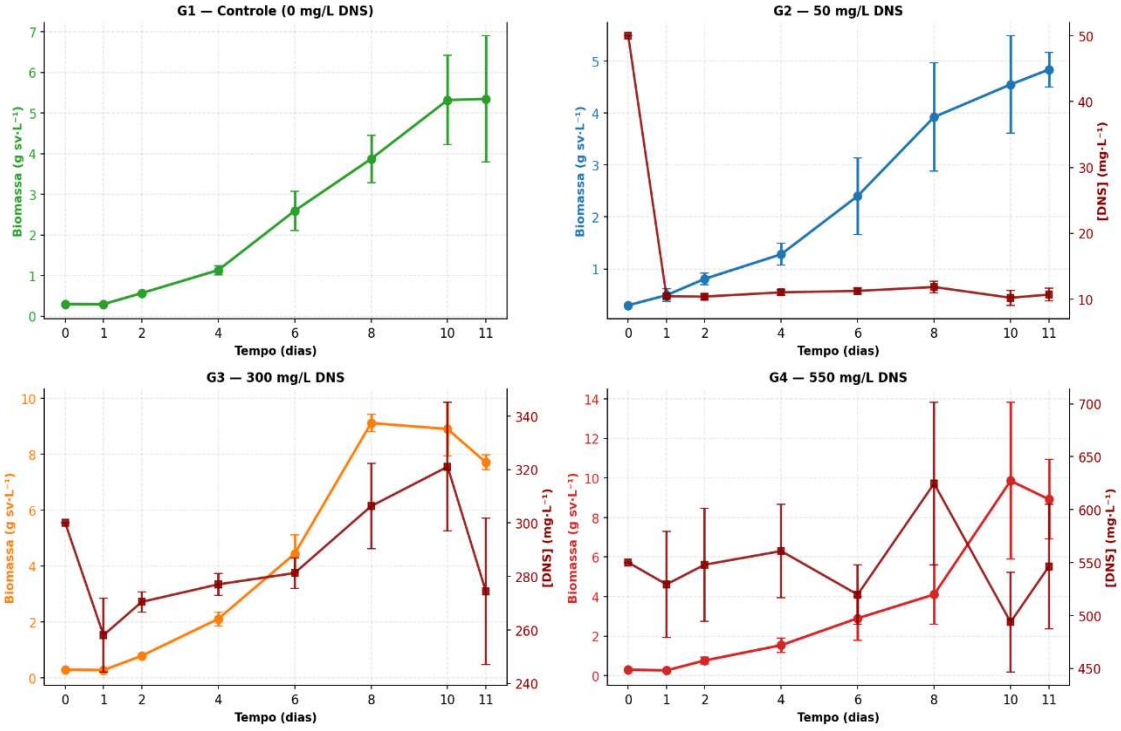
microrganismo mesmo na concentração máxima de 550 mg/L, conforme ilustra a Figura 1.

No grupo G2 (50 mg/L), a concentração residual de DNS apresentou uma queda abrupta de aproximadamente 79% nas primeiras 24 horas, estabilizando-se em um platô até o fim do ensaio. A rapidez dessa remoção inicial, ocorrendo em um período de baixa densidade celular e pouco acúmulo de biomassa ativa, é característica de uma fase adsortiva passiva à parede celular, governada pela afinidade do composto com os sítios da matriz exopolimérica (Wu *et al.,* 2022). A ausência de um declínio contínuo na concentração residual comprova que não houve progressão para rotas de biotransformação enzimática ou degradação metabólica ao longo dos 11 dias. Para os grupos G3 e G4, a concentração do contaminante manteve-se estatisticamente constante durante todo o ensaio ($p > 0,05$ para remoção líquida), o que indica uma saturação proporcional da capacidade de adsorção da biomassa frente à elevada carga do poluente.

Dessa forma, constata-se que a *A. platensis* tolera concentrações extremas de DNS por via de mecanismos de defesa e adsorção física, mas não metaboliza a molécula de forma imediata. Este achado é fundamental para a concepção futura do processo de tratamento de efluentes em um sistema híbrido sequencial onde o polimento microalgal atua de modo complementar às etapas físico-químicas primárias. A análise quantitativa dos parâmetros cinéticos, sumarizada na Tabela 1, corrobora com as observações, indicando que a taxa específica de crescimento média na fase exponencial não foi comprometida significativamente pelas concentrações de 50 mg/L (G2) e 550 mg/L (G4) quando comparadas ao controle (G1).

Nota-se um comportamento singular no grupo G3 (300 mg/L), que apresentou uma taxa específica de crescimento cerca de 33% superior à do controle e uma produtividade de 1,10 $g \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$, valor quase 2,5 vezes maior que o de G1. Esse fenômeno é descrito na literatura como efeito hormético, caracterizado pela estimulação do crescimento frente a concentrações intermediárias de um agente estressor, muitas vezes atribuído à ativação prematura de mecanismos antioxidantes (Bisht *et al*., 2025; Zhang *et al*., 2022a). A antecipação do máximo de biomassa para os grupos G3 e G4 demonstra não apenas a tolerância da cianobactéria, mas a resistência de seus mecanismos estruturais frente a compostos nitroaromáticos.

Figura 1 – Evolução conjunta de biomassa e DNS por grupo (G1: 0, G2: 50, G3: 300 e G4: 550 mg/L). Condições: X_0 = 0,3 g/L; 3000-3500 lx (12h luz : 12h escuro); T =30°C; 150 rpm.



Sistema Fotossintético e Produção de Pigmentos

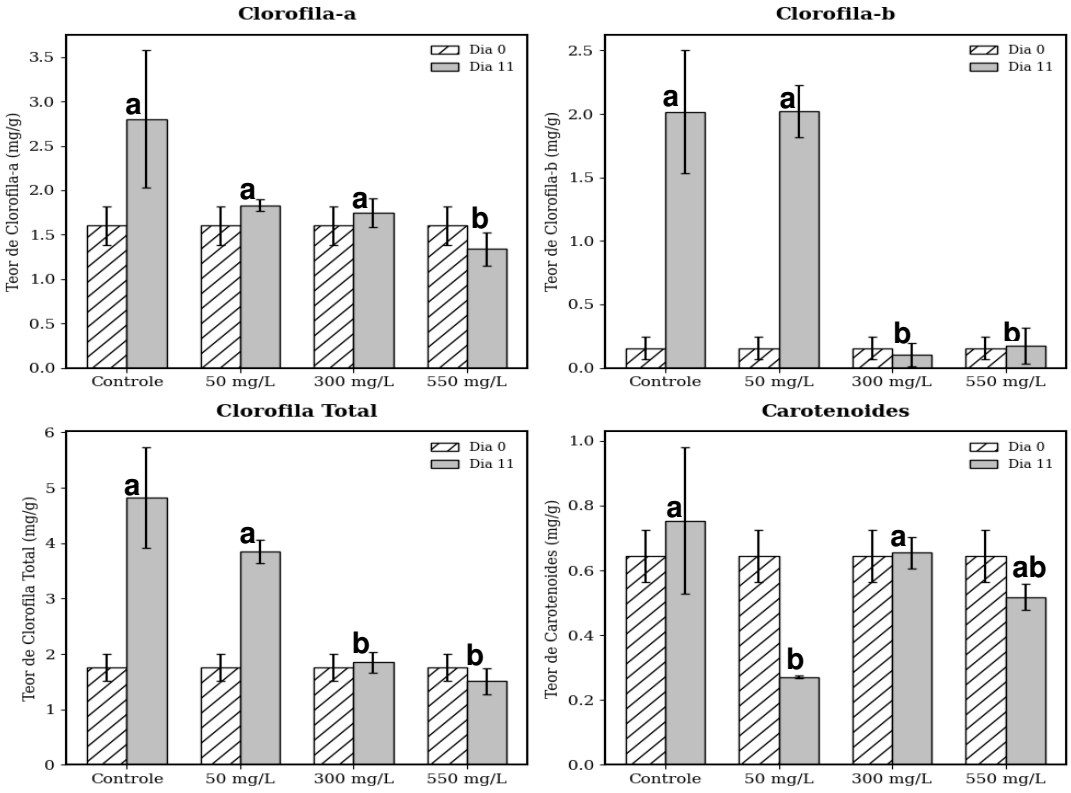
A integridade do aparato fotossintético foi avaliada através da quantificação dos teores específicos de clorofila-a, clorofila-b e carotenoides, permitindo distinguir uma real tolerância fisiológica de uma mera sobrevivência celular.

Tabela 1 -Taxa específica média na fase exponencial compreendida entre os dias 0 e 8. Valores expressos como média de triplicatas. Letras distintas na mesma coluna indicam diferença significativa entre grupos pelo teste de Tukey HSD (α = 0,05).

Grupo	X_0 (g/L)	X_8 (g/L)	μ (d^{-1})	t_d (d)	P_x ($g \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$)
G1 0 mg/L	0,30ª	3,872ª	0,320ª	2,168ª	0,447ª
G2 50 mg/L	0,30ª	3,924ª	0,321ª	2,157ª	0,453ª
G3 300 mg/L	0,30ª	9,117ᵇ	0,427ᵇ	1,624ᵇ	1,102ᵇ
G4 500 mg/L	0,30ª	4,106ª	0,327ª	2,119ª	0,476ª

Os resultados deste monitoramento estão expostos na Figura 2. No grupo G2 (50 mg/L), observou-se que o teor de clorofila-a e clorofila total foi preservado, entretanto, houve uma redução de aproximadamente 58% nos níveis de carotenoides em relação ao controle no final do experimento. Como os carotenoides atuam como sequestradores primários de espécies reativas de oxigênio (EROs), esse padrão sugere que a microalga mobilizou ativamente seu pool fotoprotetor para neutralizar o estresse oxidativo derivado da exposição ao nitroaromático, preservando as clorofilas (Chen et al., 2024a). Curiosamente, nos grupos submetidos a concentrações maiores (G3 e G4), os carotenoides mantiveram-se em patamares estatisticamente semelhantes aos do grupo controle (p > 0,05). Essa preservação pigmentar nas concentrações elevadas sugere que a tolerância da *A. platensis* ao DNS nessas condições depende da barreira extracelular, que atua limitando a bioacumulação intracelular excessiva do composto.

Figura 2 – Efeito do DNS sobre o teor médio de pigmentos (clorofila-a, clorofila b, clorofila total e carotenoides). Condições: X_0 = 0,3 g/L ; 3000-3500 lx (12h luz : 12h escuro); T =30°C; 150 rpm. Grupos que compartilham a mesma letra não diferem significativamente entre si (p > 0,05)



CONCLUSÃO

O estudo evidenciou que a cianobactéria *Arthrospira platensis* possui notável tolerância ao ácido 3,5-dinitrossalicílico (DNS), sendo capaz de manter a viabilidade e o crescimento celular mesmo sob exposição a concentrações altas do contaminante, de até 550 mg/L. Observou-se, de forma contraintuitiva, um efeito hormético sob a concentração de 300 mg/L, que resultou em um aumento significativo da taxa de crescimento específico e da produtividade da biomassa, atestando a vitalidade fisiológica do microrganismo. A análise da cinética de remoção revelou que a interação da cianobactéria com o nitroaromático restringe-se a uma fase adsortiva passiva e rápida, causada pela afinidade do composto com os grupos funcionais da parede celular, não havendo progressão para a biotransformação enzimática. A manutenção dos teores de pigmentos fotossintéticos nas maiores concentrações corroborou a hipótese de que a defesa celular opera, primariamente, como uma barreira extracelular que limita a internalização do composto.

Por fim, a constatação de que a *A. platensis* tolera o DNS, mas não o degrada metabolicamente, valida de maneira fundamentada a proposição de um sistema de tratamento híbrido sequencial. Esse modelo de projeto mostra-se promissor ao direcionar a remoção massiva do poluente para uma etapa físico-química inicial, como a adsorção em carvão ativado, e destinar o módulo microalgal ao polimento final do efluente, aliando a mitigação ambiental à produção de biomassa de alto valor agregado.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro e à Universidade Federal de Uberlândia (UFU) pelo suporte financeiro. Ainda, ao Núcleo de Processos Biotecnológicos da FEQ/UFU.

NOMENCLATURA

p: valor de probabilidade estatística	[-]
P_X: produtividade de células	[$g \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$]
R^2: coeficiente de determinação	[-]
td: tempo de duplicação	[d]
X: concentração de biomassa / sólidos voláteis	[g/L]
X_0: concentração inicial de biomassa	[g/L]
X_8: concentração de biomassa no oitavo dia	[g/L]
α: nível de significância	[-]
μ: taxa específica de crescimento	[d^{-1}]

REFERÊNCIAS

AJIBOYE, T. O.; OYEWO, O. A.; ONWUDIWE, D. C. Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review. Chemosphere, v. 262, p. 128379, 2021.

ANDERS, G.; BORGES, I. Jr. Topological Analysis of the Molecular Charge Density and Impact Sensitivy Models of Energetic Molecules. The Journal of Physical Chemistry A, v. 115, n. 32, p. 9055–9068, 2011.

BASKAR, A. V.; BOLAN, N.; HOANG, S. A.; SOORIYAKUMAR, P.; KUMAR, M.; SINGH, L.; JASEMIZAD, T.; PADHYE, L. P.; SINGH, G.; VINU, A.; SARKAR, B.; KIRKHAM, M. B.; RINKLEBE, J.; WANG, S.; WANG, H.; BALASUBRAMANIAN, R.; SIDDIQUE, K. H. M. Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. Science of The Total Environment, v. 822, p. 153555, 2022.

BISHT, B.; HUSSAIN, A.; KUMAR, A.; AHMAD, W.; JAMES, J.; NANDA, M.; VLASKIN, M. S.; VERMA, M.; KUMAR, V. Microalgae-mediated bioremediation: Metabolomic profiling and adaptive responses under amoxicillin-induced stress. Environmental Technology & Innovation, v. 37, p. 103920, 2025.

BRIDGEWATER, L. L.; RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2017.

CHEN, Q.; LI, Z.; LI, Y.; LIU, M.; WU, Y.; CHEN, Z.; ZHU, B. Biodegradation of benzo[a]pyrene by a marine Chlorella vulgaris LH-1 with heterotrophic ability. Marine Pollution Bulletin, v. 198, p. 115848, 2024a.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L. D.; MORIN-CRINI, N. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. Environmental Chemistry Letters, v. 17, n. 1, p. 195–213, 2019.

DIVYA, P.; PERUMAL, M.; DHANDAPANI, M. Hydrogen bonding interactions on molecular properties of pesticidal compound 4-nitrophthalic acid: experimental density functional theory computations... Spectroscopy Letters, v. 55, n. 5, p. 362–372, 2022.

GREENE, H. J. M.; GHOSH, D.; SAZANOVICH, I. V.; PHELPS, R.; MACKINTOSH, B. C.; CURCHOD, B. F. E.; ORR-EWING, A. J. How a toxic pollutant avoids

photodegradation: Relaxation pathways of UV-excited 2,4-dinitrophenol in aqueous solution. Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 122, n. 32, 2025.

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, v. 15, p. 100763, 2021.

LICHTENTHALER, H. K.; BUSCHMANN, C. Chlorophylls and Carotenoids: Measurement and Characterization by UV-VIS Spectroscopy. Current Protocols in Food Analytical Chemistry, v. 1, n. 1, p. F4.3.1-F4.3.8, 2001.

MAAL-BARED, R. Operational impacts of heavy metals on activated sludge systems: the need for improved monitoring. Environmental Monitoring and Assessment, v. 192, n. 9, p. 560, 2020.

MILLER, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. Analytical Chemistry, v. 31, n. 3, p. 426–428, 1959.

MONDAL, S.; BERA, S.; MISHRA, R.; ROY, S. Redefining the role of microalgae in industrial wastewater remediation. Energy Nexus, v. 6, p. 100088, 2022.

NAIDU, R. The Old and New Persistent Organic Pollutants: Sources, Risks, Regulations, and Remediation. CRC Press, 2025.

PERRIN, F.-X.; LEIBL, N.; BELEC, L.; FAHS, A.; CAUSSÉ, N.; PÉBÈRE, N. Corrosion inhibition of WE43 Mg alloy by salicylic compounds: Influence of nitro substitution. Corrosion Science, v. 242, p. 112558, 2025.

SATYAM, S.; PATRA, S. Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review. Heliyon, v. 10, n. 9, 2024.

SCHERINGER, M.; STREMPEL, S.; HUKARI, S.; NG, C. A.; BLEPP, M.; HUNGERBÜHLER, K. How many persistent organic pollutants should we expect? Atmospheric Pollution Research, v. 3, n. 4, p. 383–391, 2012.

SHARMA, R.; MISHRA, A.; PANT, D.; MALAVIYA, P. Recent advances in microalgae-based remediation of industrial and non-industrial wastewaters with simultaneous recovery of value-added products. Bioresource Technology, v. 344, p. 126129, 2022b.

TIWARI, J.; TARALE, P.; SIVANESAN, S.; BAFANA, A. Environmental persistence, hazard, and mitigation challenges of nitroaromatic compounds. Environmental Science and Pollution Research, v. 26, n. 28, p. 28650–28667, 2019b.

WU, P.; ZHANG, Z.; LUO, Y.; BAI, Y.; FAN, J. Bioremediation of phenolic pollutants by algae - current status and challenges. Bioresource Technology, v. 350, p. 126930, 2022.

ZHANG, W.; ZHANG, P.; WANG, H.; LI, J.; DAI, S. Y. Design of biomass-based renewable materials for environmental remediation. Trends in Biotechnology, v. 40, n. 12, p. 1519–1534, 2022a.

XXVII JORNADA EM ENGENHARIA QUÍMICA
Universidade Federal de Uberlândia
21 a 26 de setembro de 2026
VII SEMANA DA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BIOCONVERSÃO DE LACTOSE EM ÁCIDOS ORGÂNICOS A PARTIR DE PERMEADO DE SORO DE LEITE

[1]Marina P. Fernandes, [1]Luana A. Machado, [1]Maria Eduarda G. de Souza, [2]Rayelle C. Silva, [3]Vicelma L. Cardoso e [3]Juliana 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: marina.fernandes@ufu.br

RESUMO. O permeado de soro de leite é uma corrente da indústria de laticínios rica em lactose, com potencial de aproveitamento como substrato em processos fermentativos. Este trabalho avaliou a bioconversão da lactose presente no permeado de soro em ácidos orgânicos utilizando um consórcio microbiano misto. A fermentação anaeróbia foi conduzida em batelada, a 28 ± 2 °C, durante 10 dias, sem controle externo de pH. Ao final do processo, a concentração de lactose foi reduzida de 20,01 para 0,11 g/L, correspondendo a um consumo de 99,5%. O ácido lático foi o principal produto formado, atingindo 16,21 g/L, seguido pelos ácidos butírico e propiônico, com 1,35 e 0,98 g/L, respectivamente. Aproximadamente 75% da concentração final de ácido lático foi alcançada até o terceiro dia. Os resultados demonstram o potencial do permeado de soro de leite como substrato para a produção de ácidos orgânicos por fermentação anaeróbia.

Palavras-Chave: fermentação anaeróbia, consórcio microbiano, valorização de resíduos, bioprocessos.

INTRODUÇÃO

A indústria de laticínios desempenha papel relevante no setor agroindustrial e, ao longo de sua cadeia produtiva, gera correntes com composição rica em matéria orgânica e potencial para aproveitamento em diferentes processos. Entre essas correntes, o permeado de soro de leite tem recebido atenção crescente como matéria-prima para obtenção de produtos de maior valor agregado, principalmente devido à elevada disponibilidade de lactose em sua composição (Azkarahman *et al*., 2025; Oliveira *et al.*, 2019).

O permeado é obtido durante o processamento do soro de leite para concentração de suas proteínas e apresenta composição caracterizada principalmente pela presença de lactose e minerais, enquanto apenas pequenas quantidades de proteínas permanecem nessa corrente. A lactose constitui seu principal componente orgânico, podendo representar cerca de 76 a 85% de sua matéria seca (Oliveira *et al.*, 2019), o que torna o permeado uma fonte de carbono com potencial para utilização como substrato em processos biotecnológicos. O desenvolvimento de alternativas para seu aproveitamento torna-se especialmente relevante diante da crescente busca por processos que promovam o uso mais eficiente das matérias-primas e a valorização de coprodutos agroindustriais (Atasoy *et al.*, 2020a).

Os processos fermentativos representam uma alternativa consolidada para a conversão da lactose em compostos de interesse. Diferentes microrganismos são capazes de metabolizar carboidratos presentes em substratos derivados da indústria de laticínios, possibilitando a obtenção de produtos como ácidos orgânicos, etanol e outros metabólitos de relevância biotecnológica (Atasoy *et al.*, 2020a). A utilização do permeado como substrato permite, portanto, associar o aproveitamento de uma corrente residual da indústria de laticínios à produção de compostos com maior potencial de aplicação industrial.

Entre os produtos obtidos por fermentação anaeróbia, os ácidos orgânicos se destacam pela diversidade de compostos formados e pela variedade de aplicações em diferentes setores. A fermentação de substratos ricos em lactose pode resultar na formação de ácidos lático, acético, butírico, propiônico, entre outros, sendo o perfil dos produtos influenciado pelas características do substrato, pela comunidade microbiana presente e pelas condições operacionais adotadas durante o processo (Atasoy *et al.*, 2020). O ácido lático, em particular, é amplamente utilizado nas indústrias alimentícia e farmacêutica, além de ser precursor do ácido polilático (PLA), biopolímero biodegradável com demanda crescente no setor de embalagens sustentáveis (Abedi e Hashemi, 2020). Os ácidos acético, butírico e propiônico, por sua vez, encontram aplicação como aromatizantes, conservantes e agentes antimicrobianos em diferentes setores industriais (Atasoy *et al*., 2020b; Azkarahman *et al*., 2025). Em sistemas com culturas mistas, o ácido lático também pode atuar como

intermediário em rotas metabólicas relacionadas à formação de outros ácidos orgânicos, o que confere ao processo uma dinâmica metabólica mais complexa.

O emprego de culturas microbianas mistas é uma alternativa relevante para esses processos, especialmente quando o inóculo é obtido de ambientes com histórico de exposição a substratos lácteos, como reatores anaeróbios de tratamento de efluentes de indústrias de laticínios. A diversidade metabólica presente nesses sistemas possibilita a ocorrência de diferentes rotas de conversão do substrato e a formação simultânea de diferentes metabólitos, dispensando ainda as condições rigorosas de assepsia exigidas pelo uso de culturas puras (Azkarahman *et al*., 2025). Apesar dessas vantagens, a aplicação de consórcios microbianos mistos na fermentação de permeado de soro de leite ainda é pouco explorada na literatura em comparação ao uso de microrganismos isolados, o que reforça o interesse em estudos que investiguem o comportamento desses sistemas.

O acompanhamento cinético do consumo de substrato e da formação dos produtos ao longo do processo é uma ferramenta fundamental para avaliar o comportamento da bioconversão e para orientar estratégias de otimização e escalonamento. Parâmetros como o rendimento de conversão substrato-produto (Yp/s) e a produtividade volumétrica são indispensáveis para o projeto de biorreatores em escala. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a bioconversão da lactose presente no permeado de soro de leite em ácidos orgânicos por fermentação anaeróbia utilizando uma cultura microbiana mista obtida de um reator anaeróbio de tratamento de efluentes de uma indústria de laticínios, acompanhando o consumo de lactose e a formação dos ácidos lático, butírico e propiônico.

METODOLOGIA

Inóculo e substrato

O inóculo utilizado nos ensaios foi constituído por um consórcio microbiano anaeróbio proveniente de um reator de tratamento de efluentes de uma indústria de laticínios localizada em Uberlândia, Minas Gerais. A origem do consórcio foi considerada adequada para os ensaios devido ao seu contato prévio com efluentes contendo matéria orgânica proveniente do processamento de produtos lácteos.

Como fonte de carbono, foi utilizada a lactose proveniente do permeado de soro de leite em pó, fornecido pela empresa Sooro Renner Nutrição S.A. O meio de cultivo foi preparado em meio aquoso conforme a composição apresentada na Tabela 1, utilizando-se quantidade de permeado suficiente para fornecer aproximadamente 20 g/L de lactose.

Tabela 1 – Composição do meio de cultivo utilizado nos ensaios fermentativos.

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

* Lactose fornecida pela adição de permeado de soro de leite em pó.

Fonte: o autor (2026).

Condução da fermentação

Os experimentos foram conduzidos em triplicata, em sistema descontínuo (batelada), sob condições anaeróbias, utilizando frascos Schott de 500 mL, com volume útil de 70% da capacidade total. O consórcio microbiano foi utilizado como inóculo, na concentração inicial de 0,5 g/L, e o permeado de soro de leite como fonte de lactose. A condição anaeróbia foi estabelecida por meio de purga com nitrogênio gasoso antes do fechamento dos frascos, que permaneceram hermeticamente selados durante o período experimental. Os ensaios foram conduzidos a 28 ± 2 °C, sem controle externo de pH, permitindo sua variação ao longo da fermentação.

O processo foi acompanhado durante dez dias, com coletas realizadas nos tempos de 0, 1, 3, 5, 7, 9 e 10 dias. As amostras foram destinadas à determinação da concentração residual de lactose, à quantificação dos ácidos orgânicos formados e ao acompanhamento do pH. A amostragem ao longo do processo permitiu avaliar simultaneamente o consumo do substrato e a formação dos principais metabólitos.

Determinação de lactose e ácidos orgânicos

As concentrações de lactose e dos ácidos orgânicos foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando uma coluna para análise de ácidos orgânicos. Os ácidos orgânicos (lático, butírico e propiónico) e a lactose foram detectados, respectivamente, por detectores UV a 210 nm e índice de refração. As concentrações foram calculadas a partir das respectivas curvas de calibração e expressas em g/L.

Avaliação dos dados experimentais

A bioconversão foi avaliada a partir do consumo de lactose e da formação dos ácidos orgânicos ao longo do período de fermentação.

O percentual de consumo de lactose (C_L) foi

determinado a partir da concentração inicial e da concentração residual em cada tempo de amostragem, conforme a Equação 1:

$$C_L = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

em que C_0 corresponde à concentração inicial de lactose (g/L) e C_t à concentração residual de lactose no tempo t (g/L).

O rendimento de conversão substrato-produto ($Y_{P/S}$) foi calculado para cada ácido orgânico a partir da relação entre a quantidade de produto formado e a lactose consumida, conforme a Equação 2:

$$Y_{P/S} = \frac{P_t - P_0}{C_0 - C_t} \quad (2)$$

em que P_t e P_0 correspondem às concentrações do ácido orgânico no tempo t e no início da fermentação, respectivamente. O rendimento foi expresso em g de produto por g de lactose consumida.

A produtividade volumétrica (Q_P) foi determinada considerando a concentração máxima de cada ácido e o tempo necessário para atingi-la, conforme a Equação 3:

$$Q_P = \frac{P_{max}}{t_{max}} \quad (3)$$

em que P_{max} corresponde à concentração máxima do ácido orgânico (g/L) e t_{max} ao tempo em que essa concentração foi observada (dias). A evolução das concentrações de lactose e dos ácidos orgânicos, juntamente com os parâmetros calculados, foi utilizada para avaliar o comportamento da bioconversão ao longo do processo.

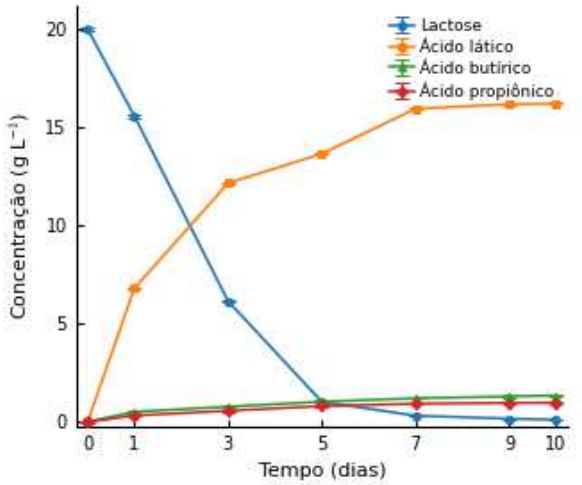
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os perfis de consumo de lactose e de formação dos ácidos orgânicos ao longo dos 10 dias de fermentação são apresentados na Figura 1, sendo que os pontos representam as médias das triplicatas e as barras de erro representam o desvio-padrão

De modo geral, observou-se redução progressiva da concentração de lactose, acompanhada pelo aumento das concentrações dos ácidos lático, butírico e propiônico.

A concentração inicial de lactose foi de 20,01 g/L e diminuiu para 0,11 g/L ao final da fermentação, correspondendo a um consumo de aproximadamente 99,5%. A maior redução ocorreu nos primeiros cinco dias, quando a concentração atingiu 1,03 g/L. Nesse momento, aproximadamente 94,9% da lactose inicialmente disponível já havia sido consumida. Nos dias seguintes, a concentração continuou diminuindo, porém de maneira menos expressiva, atingindo 0,32 g/L no sétimo dia e valores inferiores a 0,20 g/L a partir do nono dia.

Figura 1 – Perfil de consumo de lactose e formação de ácidos orgânicos durante a fermentação anaeróbia do permeado de soro de leite por cultura microbiana mista.



Fonte: o autor (2026).

O elevado consumo observado demonstra que o consórcio microbiano utilizado apresentou capacidade de utilizar a lactose presente no permeado de soro de leite nas condições avaliadas. O aproveitamento desse tipo de substrato por culturas microbianas também tem sido demonstrado em trabalhos recentes. Scotto di Uccio *et al.* (2023), por exemplo, avaliaram uma corrente sintética baseada em permeado de soro de queijo como fonte de carbono para uma cultura microbiana mista. Embora o objetivo do estudo tenha sido diferente do presente trabalho, os resultados demonstraram a possibilidade de utilização de correntes ricas em lactose como substrato para processos biotecnológicos.

Em estudo mais diretamente relacionado à produção de ácidos orgânicos, Delmoitié *et al.* (2025) avaliaram a fermentação de permeado de soro de queijo utilizando uma cultura não axênica e obtiveram elevada conversão da lactose e produção de ácido lático. Os autores verificaram que as condições de operação, especialmente pH e temperatura, exerceram influência importante sobre o desempenho da fermentação. Essa comparação é relevante porque, no presente trabalho, o processo foi conduzido em batelada, a 28 ± 2 °C e sem controle externo de pH, condições diferentes daquelas utilizadas por Delmoitié *et al.* (2025). Portanto, diferenças nas concentrações e produtividades obtidas entre os estudos são esperadas e não devem ser interpretadas apenas em função do substrato utilizado.

A formação dos ácidos orgânicos ocorreu simultaneamente ao consumo da lactose. Já no primeiro dia foram detectados 6,81 g/L de ácido lático, 0,52 g/L de ácido butírico e 0,33 g/L de ácido propiônico. Entre os produtos monitorados, o ácido lático apresentou concentração substancialmente superior durante praticamente todo o período experimental, indicando sua predominância nas condições avaliadas.

A concentração de ácido lático aumentou rapidamente nos primeiros dias, passando de 6,81 g/L no primeiro dia para 12,16 g/L no terceiro dia. Dessa forma, aproximadamente 75% da concentração final desse ácido já havia sido alcançada até o terceiro dia. No quinto dia, sua concentração atingiu 13,66 g/L e continuou aumentando até 15,95 g/L no sétimo dia. A partir desse período, o aumento foi pequeno, com concentrações de 16,18 e 16,21 g/L nos dias 9 e 10, respectivamente.

Esse comportamento acompanha, de forma geral, a redução da disponibilidade de lactose no meio. Enquanto havia maior concentração de substrato nos primeiros dias, ocorreu também o maior aumento na concentração de ácido lático. A partir do quinto dia, quando restava apenas 1,03 g/L de lactose, os incrementos na concentração do ácido foram menores. Entretanto, como o sistema foi conduzido com um consórcio microbiano e o meio também continha outros componentes orgânicos, não é possível atribuir quantitativamente toda a formação dos ácidos exclusivamente à conversão da lactose. Por essa razão, os rendimentos calculados neste trabalho devem ser interpretados como rendimentos aparentes em relação à lactose consumida.

A predominância do ácido lático também encontra suporte na literatura recente. Delmoitié *et al*. (2025), trabalhando com permeado de soro de queijo, demonstraram que esse substrato pode ser direcionado para elevada produção de ácido lático por culturas não axênicas. Entretanto, os autores também observaram que mudanças nas condições de operação modificaram o desempenho do processo. Isso demonstra que a composição do substrato é importante, mas não é o único fator responsável pelo perfil de produtos obtido durante a fermentação.

No presente estudo, o ácido butírico apresentou comportamento diferente do ácido lático em relação à magnitude das concentrações, porém sua concentração aumentou continuamente durante todo o período experimental. Foram observados 0,52 g/L no primeiro dia, 0,78 g/L no terceiro, 1,03 g/L no quinto e 1,35 g/L ao final dos 10 dias. O ácido propiônico apresentou comportamento semelhante, aumentando de 0,33 g/L no primeiro dia para 0,57 g/L no terceiro, 0,81 g/L no quinto e 0,98 g/L no décimo dia.

Embora as concentrações de ácido butírico e propiônico tenham sido inferiores à concentração de ácido lático, a presença simultânea desses produtos é compatível com a utilização de uma cultura microbiana mista. Diferentemente de culturas puras, consórcios microbianos apresentam diferentes grupos de microrganismos, permitindo a ocorrência simultânea de diferentes transformações durante a fermentação. Entretanto, como a composição da comunidade microbiana não foi determinada neste estudo, não é possível associar a formação de cada ácido a grupos específicos de microrganismos.

Molinuevo-Salces *et al*. (2024) também observaram a formação de diferentes ácidos durante a fermentação anaeróbia de soro de queijo. Os autores verificaram que alterações no pH modificaram consideravelmente a composição dos produtos, com formação de diferentes proporções de ácidos butírico, propiônico e acético. O estudo reforça que as condições de fermentação podem direcionar o perfil dos ácidos formados. Esse aspecto é particularmente importante para o presente trabalho, uma vez que não foi realizado controle externo do pH durante a fermentação.

A influência das condições experimentais também foi observada por Almeida *et al*. (2024), que avaliaram a fermentação acidogênica em batelada de soro de queijo utilizando cultura microbiana mista. Alterações no tratamento do inóculo e nas condições iniciais do processo modificaram a produção de ácidos graxos voláteis. Assim, mesmo quando substratos semelhantes são utilizados, diferenças relacionadas ao inóculo, pH, temperatura e configuração do processo podem resultar em concentrações e perfis de produtos distintos.

Essa característica ajuda a explicar por que estudos utilizando soro ou permeado de soro não apresentam necessariamente o ácido lático como principal produto. Em alguns sistemas, outros ácidos podem atingir concentrações mais elevadas. Dessa forma, a predominância de ácido lático observada neste trabalho deve ser relacionada especificamente às condições experimentais utilizadas, e não considerada uma característica obrigatória da fermentação do permeado de soro.

Além da avaliação das concentrações ao longo do tempo, foram calculados parâmetros de desempenho para os três ácidos monitorados, apresentados na Tabela 2. Considerando o consumo de 19,90 g/L de lactose ao final dos 10 dias, foram obtidos rendimentos aparentes de 0,815 g/g para o ácido lático, 0,068 g/g para o ácido butírico e 0,049 g/g para o ácido propiônico.

A produtividade calculada para o período total foi de 1,621 g/L.dia para o ácido lático, valor superior aos obtidos para os ácidos butírico e propiônico, de 0,135 e 0,098 g/L.dia, respectivamente. Entretanto, a análise apenas da produtividade ao final dos 10 dias não representa completamente o comportamento do processo, principalmente para o ácido lático.

Tabela 2 – Parâmetros de desempenho da fermentação do permeado de soro de leite.

Parâmetro	Ácido lático	Ácido butírico	Ácido propiônico
Concentração final (g/L)	16,21	1,35	0,98
$Y_{P/S}$ (g/g)	0,815	0,068	0,049
Q_P (g/L.dia)	1,621	0,135	0,098

Fonte: os autores (2026).

A produtividade calculada para o período total foi de 1,621 g/L.dia para o ácido lático, valor superior aos obtidos para os ácidos butírico e propiônico, de 0,135 e 0,098 g/L.dia, respectivamente. Entretanto, a análise apenas da produtividade ao final dos 10 dias não representa completamente o comportamento do processo, principalmente para o ácido lático.

Considerando os três primeiros dias, a produtividade de ácido lático foi de aproximadamente 4,05 g/L.dia, ou seja, cerca de 2,5 vezes a produtividade calculada para o período completo de 10 dias. Esse resultado está relacionado à rápida formação do produto no início da fermentação. Entre o terceiro e o décimo dia, a concentração de ácido lático aumentou apenas 4,05 g/L, passando de 12,16 para 16,21 g/L. Dessa forma, a extensão da fermentação até 10 dias permitiu alcançar maior concentração final, mas com ganhos progressivamente menores após os primeiros dias.

Esse resultado é interessante para a definição do tempo de processo. Caso o objetivo seja alcançar a maior concentração possível de ácido lático, a manutenção da fermentação por um período mais longo pode ser vantajosa. Por outro lado, caso seja considerada a quantidade produzida por unidade de tempo, períodos menores podem apresentar melhor desempenho. Estudos adicionais, com diferentes tempos de fermentação e controle das condições operacionais, estão sendo realizados para determinar o ponto mais adequado para interrupção do processo.

CONCLUSÃO

A fermentação anaeróbia do permeado de soro de leite utilizando um consórcio microbiano misto apresentou elevada eficiência no consumo da lactose. Ao longo dos 10 dias de processo, sua concentração foi reduzida de 20,01 para 0,11 g/L, correspondendo a um consumo de aproximadamente 99,5%. A maior parte desse consumo ocorreu nos primeiros cinco dias, período em que cerca de 94,9% da lactose inicialmente disponível já havia sido consumida, demonstrando o potencial do consórcio microbiano para o aproveitamento desse substrato.

Entre os ácidos orgânicos avaliados, o ácido lático foi o principal produto formado, atingindo concentração final de 16,21 g/L e rendimento aparente de 0,815 g/g de lactose consumida. Os ácidos butírico e propiônico também foram produzidos durante a fermentação, alcançando concentrações finais de 1,35 e 0,98 g/L, respectivamente. A formação de ácido lático foi mais intensa no início do processo, sendo que aproximadamente 75% de sua concentração final foi alcançada até o terceiro dia. Esse comportamento evidencia que, apesar da continuidade da produção ao longo do período avaliado, os maiores incrementos ocorreram nos primeiros dias de fermentação.

De modo geral, os resultados demonstram que o permeado de soro de leite pode ser utilizado como substrato para a produção de ácidos orgânicos por fermentação anaeróbia, com destaque para a produção de ácido lático nas condições avaliadas. Além do elevado aproveitamento da lactose, a obtenção dos diferentes ácidos evidencia uma possibilidade de valorização do permeado de soro por meio de processos biotecnológicos. Dessa forma, o estudo contribui para a busca por alternativas de aproveitamento de correntes provenientes da indústria de laticínios, associando a utilização de um substrato rico em matéria orgânica à obtenção de produtos de interesse.

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

ABEDI, E.; HASHEMI, S. M. B. Lactic acid production – producing microorganisms and substrates sources-state of art. Heliyon, v. 6, n. 10, e04974, 2020. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e04974.

ALMEIDA, M. P. G.; MONDINI, C.; BRUANT, G.; TREMBLAY, J.; WEISSBRODT, D. G.; MOCKAITIS, G. Thermal and alkaline pre-treatments of inoculum halt methanogenesis and enable cheese whey valorization by batch acidogenic fermentation. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v. 99, n. 4, p. 989–1001, 2024. DOI: 10.1002/jctb.7607.

ATASOY, M.; EYICE, O.; CETECIOGLU, Z. A comprehensive study of volatile fatty acids production from batch reactor to anaerobic sequencing batch reactor by using cheese processing wastewater. Bioresource Technology, v. 311, 123529, 2020a. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123529.

ATASOY, M.; EYICE, O.; CETECIOGLU, Z. Volatile fatty acid production from semi-synthetic milk processing wastewater under alkali pH: The pearls and pitfalls of microbial culture. Bioresource Technology, v. 297, 122415, 2020b. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122415.

AZKARAHMAN, A. R.; CYSNEIROS, D.; CHATZIFRAGKOU, A.; KARATZAS, K. A. G. From

waste to resource: A review on advancing whey permeate valorization through anaerobic digestion. Journal of Environmental Management, v. 395, 127695, 2025. DOI: 10.1016/j.jenvman.2025.127695.

DELMOITIÉ, B.; SAKARIKA, M.; RABAEY, K.; DE WEVER, H.; REGUEIRA, A. Tailoring non-axenic lactic acid fermentation from cheese whey permeate targeting a flexible lactic acid platform. Journal of Environmental Management, v. 373, 123529, 2025. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.123529.

MOLINUEVO-SALCES, B.; DA SILVA-LACERDA, V.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. C.; RIAÑO, B. Production of volatile fatty acids from cheese whey and their recovery using gas-permeable membranes. Recycling, v. 9, n. 4, 65, 2024. DOI: 10.3390/recycling9040065.

OLIVEIRA, D., PURI, R., FENELON, M.A.; O'MAHONY, J. A. Delactosed permeate as a dairy processing co-product with major potential value: a review. International Journal of Food Science & Technology, v. 54, n. 4, p. 999–1008, 2019. DOI: 10.1111/ijfs.14064.

SCOTTO DI UCCIO, A.; MATASSA, S.; CESARO, A.; ESPOSITO, G.; PAPIRIO, S. Microbial protein production from lactose-rich effluents through food-grade mixed cultures: Effect of carbon to nitrogen ratio and dilution rate. Bioresource Technology, v. 388, 129717, 2023. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.129717.

BIORREMOÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS ÍNDIGO CARMIM E VERMELHO CONGO PELA BACTÉRIA *Bacillus thuringiensis*

[1]Tales M. Teixeira, [1]Bruno M. Silva [2]Gabriela C. Souza, [3]Miriam M. Resende e [3]Juliana S. Ferreira

[1] Discentes do curso de graduação da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[2] Discente do curso de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[3] 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: tales.teixeira@ufu.br

RESUMO. A poluição dos recursos hídricos por efluentes da indústria têxtil representa um problema ambiental devido à presença de compostos de difícil remoção e potencialmente tóxicos. Nesse contexto, a biorremoção representa uma alternativa para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis. Neste trabalho, avaliou-se a remoção de índigo carmim (IC) e vermelho congo (VC) pela bactéria *Bacillus thuringiensis*. Através de ensaios preliminares, verificou-se que o uso da lactose proveniente do permeado de soro de leite se mostrou uma fonte de carbono adequada que concilia a remoção do corante e o aproveitamento de um subproduto da indústria de laticínios, contribuindo para a economia circular e a sustentabilidade. Posteriormente, a partir de novos ensaios de 24 h, nas condições estabelecidas, foi possível obter em 6h remoção superior a 70% e 85%, respectivamente para índigo carmim e vermelho congo e, em 24h essa remoção foi superior a 94% para ambos os corantes.

Palavras-Chave: tratamento biológico, índigo carmim, vermelho congo, lactose, remediação ambiental.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil utiliza grande quantidade de água em suas etapas de processamento, principalmente durante o tingimento. Parte dos corantes empregados não se fixa às fibras e permanece nos efluentes gerados, podendo atingir os corpos hídricos. A presença desses compostos pode alterar a coloração da água, reduzir a penetração de luz e prejudicar processos fotossintéticos, além de representar risco ambiental devido à toxicidade associada a determinados corantes e aos produtos formados durante sua transformação (Holkar *et al*., 2016; Tkaczyk *et al*., 2020; Zafar *et al*., 2022).

Entre os corantes utilizados industrialmente estão o índigo carmim e o vermelho congo. O índigo carmim pertence à classe dos corantes indigóides e apresenta grupos sulfonato que contribuem para sua solubilidade em água e para sua permanência no meio aquoso (Andrade *et al*., 2012; De Keijzer *et al*., 2012). O vermelho congo é um corante diazo aniônico, caracterizado pela presença de ligações azo e anéis aromáticos, apresentando estrutura estável e de difícil remoção por tratamentos convencionais (Lade *et al*., 2015; Siddiqui *et al*., 2023).

Processos físico-químicos, como adsorção, coagulação e floculação, podem promover a remoção desses compostos da fase líquida, porém também podem gerar resíduos que necessitam de tratamento posterior. Nesse contexto, os processos biológicos constituem uma alternativa para a remoção de corantes, uma vez que diferentes microrganismos podem atuar sobre essas moléculas por mecanismos de biossorção ou biodegradação. Além disso, esses processos apresentam interesse pela possibilidade de utilização de condições operacionais mais brandas e menor demanda energética em comparação com determinados tratamentos físico-químicos.

Entre os microrganismos que podem ser empregados na biorremoção, *Bacillus thuringiensis* apresenta potencial para a descoloração de compostos orgânicos. A atuação de bactérias do gênero *Bacillus* tem sido relacionada à presença de enzimas oxidorredutases capazes de participar da transformação de diferentes estruturas cromóforas, incluindo compostos contendo ligações azo (Olukanni *et al*., 2013; Cheng *et al*., 2024). A eficiência desses processos também pode ser influenciada pela composição do meio de cultivo, especialmente pela disponibilidade e pelo tipo de fonte de carbono utilizada.

Diante desse contexto, o presente trabalho teve

como objetivo avaliar e comparar a biorremoção dos corantes índigo carmim e vermelho Congo por *Bacillus thuringiensis*, considerando, inicialmente, a influência da fonte de carbono e, posteriormente, o desempenho da bactéria sob as condições previamente estabelecidas para cada corante. Além disso, foram avaliados o crescimento celular e a variação do pH durante os ensaios de validação, com o intuito de compreender o comportamento da bactéria ao longo do processo de tratamento.

METODOLOGIA

Os corantes índigo carmim (IC) e vermelho congo (VC), ambos de grau analítico, foram adquiridos da Anidrol Ltda. e da Neon Comercial, respectivamente. A cepa de *Bacillus thuringiensis* utilizada pertence à coleção de culturas da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQ-UFU). O permeado de soro de leite empregado como fonte de lactose, obtido industrialmente após a remoção de proteínas e outros sólidos do soro por ultrafiltração, foi cedido pela Sooro Renner.

A bactéria foi mantida sob refrigeração a 4 °C e cultivada em meio basal constituído por 1 g/L de extrato de carne, 2 g/L de extrato de levedura, 5 g/L de peptona e 5 g/L de NaCl. Os cultivos foram conduzidos a 25 °C e sob agitação de 100 rpm. Os repiques foram realizados a cada sete dias. Quando empregada a etapa de adaptação, a bactéria permaneceu por 48 h em meio contendo lactose.

Inicialmente, foram conduzidos ensaios preliminares durante 21 dias para avaliar a influência da fonte de carbono sobre a remoção dos corantes. Foram comparados meios contendo glicose ou lactose, ambas na concentração de 10 g/L, na presença de IC ou VC nas concentrações nominais iniciais de 100 e 200 mg/L. As amostragens foram realizadas nos dias 1, 4, 8, 12 e 21. A partir dos resultados dessa etapa, a lactose proveniente do permeado de soro de leite foi selecionada como fonte de carbono para os experimentos posteriores.

Após a definição da fonte de carbono, para a execução dos ensaios fase seguinte deste estudo, a cultura bacteriana foi submetida a um período de adaptação de 48 h em meio basal contendo 10 g/L de lactose, a 25 °C e sob agitação de 100 rpm. Para o preparo do inóculo, uma amostra foi retirada da cultura-mãe e sua absorbância foi determinada. Em seguida, as células foram lavadas três vezes e ressuspensas em meio contendo lactose. A concentração celular foi determinada por absorbância, utilizando a equação, $C_{células} = 0{,}1173 \times absorbância$ (R^2 = 0,9997), sendo a concentração do inóculo ajustada antes da inoculação dos sistemas experimentais.

As condições utilizadas nos ensaios de validação foram determinadas anteriormente por meio da otimização do processo. Essa etapa integrou um estudo mais amplo, no qual foram realizados dois Delineamentos Compostos Centrais (DCCs), um para a biorremoção do índigo carmim e outro para a biorremoção do vermelho congo por *B. thuringiensis*. Nos delineamentos, foram avaliadas como variáveis independentes as concentrações de inóculo, lactose e corante, sendo a porcentagem de remoção do corante utilizada como variável resposta. A análise dos delineamentos permitiu estabelecer as condições utilizadas posteriormente nos ensaios de validação. Para o índigo carmim, foram utilizadas concentrações de 0,1475 g/L de inóculo, 14,2 g/L de lactose e 99,5 mg/L de corante. Para o vermelho congo, foram empregadas concentrações de 0,18 g/L de inóculo, 18,4 g/L de lactose e 99,5 mg/L de corante.

A partir das condições ótimos, ensaios de validação foram conduzidos em triplicata durante 24 h, em frascos Erlenmeyer de 250 mL, com volume reacional de 100 mL. Os cultivos foram mantidos a 25 °C e sob agitação de 100 rpm. Cada sistema foi preparado com 80 mL de meio de cultivo, 10 mL da suspensão bacteriana previamente adaptada e 10 mL da solução do respectivo corante. As amostras foram coletadas nos tempos de 0; 0,5; 1,5; 3; 4,5; 6 e 24 h. Foram mantidos controles de crescimento contendo o meio inoculado sem adição de corante. Não foi realizado controle abiótico contendo o corante na ausência da bactéria.

Após cada coleta, as amostras foram centrifugadas a 9.000 rpm durante 5 min para a separação da biomassa. O sobrenadante foi utilizado para determinar a concentração residual dos corantes por espectrofotometria UV-Vis. Para o índigo carmim, as leituras foram realizadas a 610 nm, utilizando a relação de calibração $C_{indigo\ carmim} = 33{,}544 \times Absorbância$, com R^2 = 0,9995. Para o vermelho congo, utilizando a equação $C_{vermelho\ congo} = 34{,}807 \times Absorbância$, com R^2 = 0,9998, com leituras a 495 nm.

A porcentagem de remoção do corante em cada tempo foi calculada em relação à concentração inicial, considerada como 0% de remoção, por meio da Equação (1):

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

em que C_0 corresponde à concentração inicial do corante e C_t à concentração determinada no tempo de amostragem t.

O crescimento de *Bacillus thuringiensis* foi acompanhado a partir da biomassa recuperada após a centrifugação. Para a construção da curva de calibração entre absorbância e concentração celular, partiu-se de

uma cultura-mãe, da qual foram retiradas amostras em triplicata. Essas amostras foram lavadas cinco vezes e submetidas aos procedimentos de secagem em estufa e mufla para determinação dos sólidos. Simultaneamente, foram preparadas diferentes diluições da cultura para leitura da absorbância a 600 nm. A relação entre os valores obtidos foi utilizada na construção da curva de calibração da biomassa, cuja equação foi $y = 0{,}1173x$, com $R^2 = 0{,}9997$. Durante os ensaios, a biomassa coletada foi lavada e ressuspensa em volume equivalente de água destilada antes da leitura espectrofotométrica, reduzindo a interferência do meio de cultivo e dos corantes.

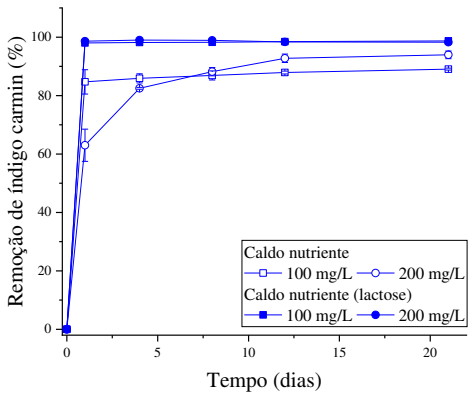
O pH foi determinado em cada amostra coletada durante os ensaios de validação utilizando pHmetro, calibrado diariamente antes das determinações. Dessa forma, ao longo das 24 h de tratamento foram acompanhados simultaneamente a remoção dos corantes, o crescimento da biomassa bacteriana e o comportamento do pH do meio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados de remoção do vermelho congo e do índigo carmine a partir de soluções aquosas por *Bacillus thuringiensis*. Em todos os gráficos Figuras 1 a 4, os valores apresentados correspondem às médias de remoção, enquanto as barras verticais indicam o desvio padrão das amostras.

Nos ensaios preliminares, a fonte de carbono influenciou de forma distinta a remoção dos dois corantes por *Bacillus thuringiensis*. A Figura 1 apresenta o perfil de remoção do índigo carmim ao longo dos 21 dias de ensaio para as diferentes fontes de carbono e concentrações avaliadas.

Figura 1 – Remoção de índigo carmim por *Bacillus thuringiensis* em Caldo Nutriente e em Caldo Nutriente suplementado com lactose ao longo de 21 dias.

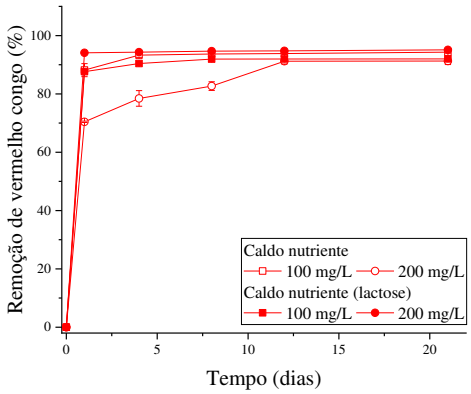


Para o índigo carmim, a lactose apresentou melhor desempenho nas duas concentrações avaliadas. Em 100 mg/L, a remoção média no primeiro dia foi de 84,70% com glicose e 98,01% com lactose, alcançando 89,06 e 98,72%, respetivamente, ao final de 21 dias. Para 200 mg/L, a diferença foi mais acentuada no início do tratamento: a remoção média foi de 63,01% com glicose e 98,62% com lactose no primeiro dia. Após 21 dias, foram obtidas remoções médias de 93,95% com glicose e 98,26% com lactose.

O comportamento observado para o IC mostra que a suplementação com lactose foi especialmente favorável nas primeiras etapas do tratamento. Esse efeito tornou-se mais evidente na concentração de 200 mg/L, na qual o sistema contendo lactose manteve elevada remoção desde o primeiro dia, enquanto o sistema com glicose apresentou aumento gradual ao longo do período. A influência da fonte de carbono na descoloração por bactérias do gênero *Bacillus* também é relatada por Saranraj *et al*. (2018), uma vez que a disponibilidade de diferentes substratos pode alterar o metabolismo envolvido no processo de remoção. Considerando que o meio de cultivo da bactéria não contém açúcar, tal adição de lactose pode ter aumentado o crescimento microbiano, e isso acaba favorecendo tanto a biossorção pelo aumento de sítios ativos quanto a biodegradação pelo aumento da produção das enzimas capaz de degradar corantes já retratadas na literatura.

Para o vermelho congo, os resultados apresentaram comportamento menos uniforme em relação à fonte de carbono utilizada, conforme pode-se observar na Figura 2.

Figura 2 – Remoção de vermelho congo por *Bacillus thuringiensis* em Caldo Nutriente e em Caldo Nutriente suplementado com lactose ao longo de 21 dias



Na concentração de 100 mg/L, as porcentagens de remoção observadas no primeiro dia foram semelhantes entre os tratamentos, correspondendo a 88,15% no meio contendo glicose e 87,61% naquele

contendo lactose. Ao final dos 21 dias, as remoções alcançaram 94,32% e 91,99% para glicose e lactose, respectivamente, indicando uma diferença discreta entre as fontes de carbono. Entretanto, na concentração de 200 mg/L, a utilização de lactose apresentou maior eficiência inicial, com remoção de 94,09% no primeiro dia, enquanto o tratamento com glicose apresentou 70,42%. Ao final do período experimental, as porcentagens de remoção foram de 95,10% para lactose e 91,26% para glicose. Esses resultados indicam que, para o vermelho congo na concentração de 200 mg/L, a lactose proporcionou maior remoção, especialmente nas etapas iniciais do tratamento, embora ambos os tratamentos tenham apresentado elevada eficiência ao final dos 21 dias.

A comparação entre os corantes mostra que o efeito da fonte de carbono dependeu também da concentração utilizada. Para o IC, a lactose apresentou melhor desempenho nas duas concentrações estudadas, enquanto para o VC seu efeito foi mais evidente em 200 mg/L. Os testes preliminares foram realizados com o intuito de saber se qual seria o impacto na remoção dos corantes com o uso da lactose. Em termos de remoção de corantes, a presença da lactose nos experimentos favoreceu a biorremoção, portanto, esta constatação juntamente com a possibilidade de aproveitamento do permeado de soro de leite como fonte de lactose, levaram à utilização desse subproduto nos experimentos posteriores.

A partir da decisão do uso do permeado de soro de leite nos experimentos, foram realizados delineamentos compostos centrais (DCCs) para obter condições ótimas em cada um. As variáveis independentes foram: concentração de inóculo (g/L), concentração de lactose (g/L) e concentração de corante (mg/L), e a variável resposta foi a remoção de corante (%). Um DCC foi da biorremoção do índigo carmim pela bactéria, e outro DCC foi da biorremoção do vermelho congo pela mesma. A partir da análise estatística de delineamento, foram obtidas as condições ótimas de concentrações de inóculo, lactose e corante, sendo elas: para o índigo carmim, concentrações de 0,1475 g/L de inóculo, 14,2 g/L de lactose e 99,5 mg/L de corante e para o vermelho congo, foram empregados 0,18 g/L de inóculo, 18,4 g/L de lactose e 99,5 mg/L de corante. Essas condições foram usadas para a validação do modelo. Os perfis de remoção do índigo carmim e do vermelho congo destes ensaios de validação são apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

No ensaio de validação com índigo carmim, a remoção aumentou ao longo das 24 h e atingiu 94,28% ao final do tratamento, demonstrando a elevada capacidade de *B. thuringiensis* em remover o corante nas condições utilizadas. Para o vermelho congo, grande parte da remoção ocorreu nas primeiras horas. Aproximadamente 85% do corante já havia sido removido após 6 h e, ao final das 24 h, a eficiência atingiu 94,48%. A concentração do corante foi reduzida para aproximadamente 5,41 mg/L durante o tratamento.

Figura 3 – Remoção de índigo carmim por *Bacillus thuringiensis* durante 24 h de tratamento.

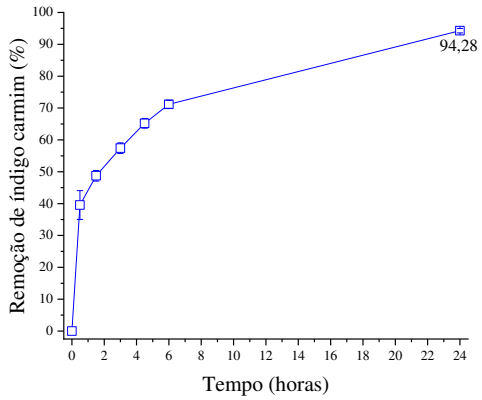
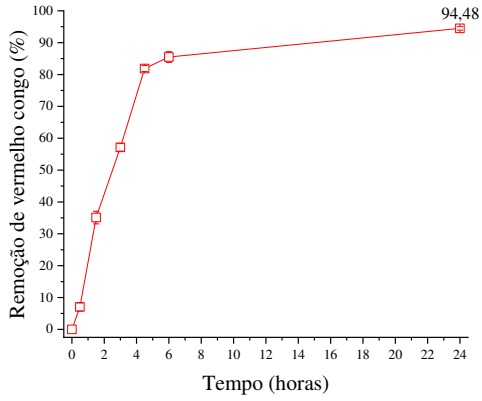


Figura 4 – Remoção de vermelho congo por *Bacillus thuringiensis* durante 24 h de tratamento.

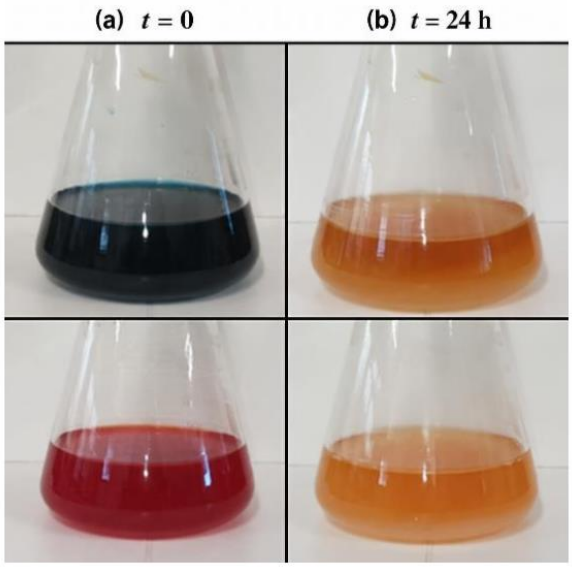


Apesar das diferenças observadas ao longo dos ensaios, as remoções finais de IC e VC foram bastante próximas, correspondendo a 94,28 e 94,48%, respectivamente. Entretanto, o comportamento durante o tratamento não foi o mesmo. A remoção do VC foi intensa nas primeiras horas, enquanto a remoção do IC ocorreu de maneira mais gradual. Além disso, o vermelho congo foi tratado utilizando maiores concentrações de inóculo e lactose, indicando diferenças na resposta de *B. thuringiensis* aos dois compostos. A diferença visual entre as soluções no início e ao final dos ensaios de validação também pode ser observada na Figura 5.

As eficiências obtidas são comparáveis às relatadas para outros microrganismos empregados na

remoção desses corantes. Wang *et al*. (2022) observaram 97% de remoção de índigo carmim utilizando *Bacillus safensis*, enquanto Adnan *et al*. (2024) relataram remoção completa do corante utilizando *Microbacterium zeae* K5. Para o vermelho congo, Olukanni *et al*. (2013) obtiveram 72,84% de remoção utilizando *B. thuringiensis* RUN1. Embora as condições experimentais desses estudos sejam diferentes e não permitam uma comparação direta, os valores encontrados neste trabalho reforçam o potencial de *B. thuringiensis* para o tratamento biológico desses corantes.

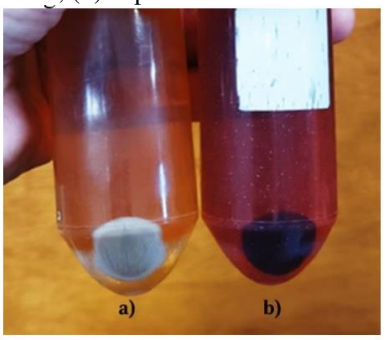
Figura 5 – Aspecto visual dos ensaios de validação da biorremoção de índigo carmim e vermelho congo por *Bacillus thuringiensis*: (a) fotos no tempo t = 0; (b) fotos no tempo t = 24 h.



O crescimento celular também apresentou diferenças entre os tratamentos. Na presença de índigo carmim, a concentração de biomassa de *B. thuringiensis* aumentou de aproximadamente 0,18 para 0,55 g/L ao longo das 24 h. Apesar desse crescimento, a concentração final de biomassa foi inferior à observada no controle sem corante, indicando que o IC exerceu algum efeito sobre o desenvolvimento celular sem impedir o crescimento da bactéria.

Com o vermelho congo, observou-se uma fase inicial discreta de adaptação de aproximadamente 6 h, durante a qual a concentração de biomassa permaneceu praticamente constante. Nesse mesmo período, entretanto, cerca de 85% do corante já havia sido removido. Esse comportamento mostra que a elevada remoção inicial do VC ocorreu antes de um aumento expressivo da biomassa, indicando que a formação de novas células não foi determinante para o processo de biorremoção, indicando biossorção inicial. Enzimas oxidorredutases, como azorredutases e lacases, já foram relacionadas à capacidade de *B. thuringiensis* de atuar sobre estruturas de corantes, embora a contribuição específica desses mecanismos enzimáticos não tenha sido investigada neste trabalho (Olukanni *et al*., 2013; Wu *et al*., 2022). A diferença visual entre os ensaios com índigo carmim e vermelho congo pode ser observada na Figura 6. Nota-se, especialmente no sistema contendo vermelho congo, a presença de coloração associada à biomassa, comportamento compatível com a ocorrência de biossorção durante o processo.

Figura 6 – Aspecto visual das amostras dos ensaios com índigo carmim e vermelho congo: (a) experimento com índigo carmim; (b) experimento com vermelho congo.



O pH permaneceu relativamente estável durante os ensaios de validação. Para o índigo carmim, o valor inicial foi de aproximadamente 4,91 e permaneceu próximo de 5,0 ao longo das 24 h. No tratamento com vermelho congo, o pH inicial foi de aproximadamente 5,2 e apresentou apenas pequenas oscilações, atingindo valor próximo de 5,0 ao final do ensaio. A manutenção do pH nessa faixa indica que o processo de biorremoção ocorreu sem alterações acentuadas na acidez do meio.

De forma geral, *B. thuringiensis* apresentou elevada capacidade de remoção tanto para o índigo carmim quanto para o vermelho congo. Os ensaios exploratórios mostraram a influência da fonte de carbono e permitiram a utilização da lactose proveniente do permeado de soro de leite nas etapas posteriores. Nas condições estabelecidas para cada corante, foram alcançadas remoções superiores a 94% em 24 h, acompanhadas pela manutenção do crescimento bacteriano e por pequenas variações de pH. Os resultados também mostram que, embora as eficiências finais tenham sido semelhantes, IC e VC produziram respostas diferentes quanto às condições de tratamento, ao perfil de remoção e ao comportamento da biomassa.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram que *Bacillus thuringiensis* apresenta potencial para a biorremoção dos

corantes índigo carmim e vermelho congo. Nos ensaios exploratórios, a fonte de carbono influenciou o desempenho do processo, com destaque para a lactose proveniente do permeado de soro de leite, que apresentou efeito favorável principalmente para o índigo carmim e para o vermelho congo na concentração de 200 mg/L. Esses resultados sustentaram a utilização da lactose nos experimentos posteriores.

Nas condições estabelecidas para cada corante, foram obtidas remoções de 94,28% para o índigo carmim e 94,48% para o vermelho congo após 24 h de tratamento. Apesar das eficiências finais semelhantes, os dois corantes apresentaram comportamentos distintos durante o processo, tanto em relação às condições empregadas quanto ao crescimento bacteriano. Para o índigo carmim, houve aumento contínuo da biomassa, enquanto o vermelho congo apresentou uma fase inicial de adaptação de aproximadamente 6 h.

O pH permaneceu próximo de 5,0 nos dois tratamentos, indicando estabilidade do meio ao longo das 24 h. Em conjunto, os resultados mostram que *B. thuringiensis* foi capaz de atuar sobre ambos os corantes em condições distintas, mantendo crescimento celular e elevada eficiência de remoção. Além disso, o uso do permeado de soro de leite como fonte de lactose acrescenta ao processo uma possibilidade de aproveitamento de um subproduto agroindustrial.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Federal de Uberlândia, pelo suporte e infraestrutura necessária para a realização dos trabalhos. E também agradecem o apoio financeiro fornecido pelas agências de fomento brasileiras Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERÊNCIAS

ADNAN, M.; PATEL, K.; PATEL, M. Indigo carmine biodegradation by endophytic *Microbacterium zeae* K5: Enzymatic insights, degradation mechanism, and ecotoxicity analysis. *Environmental Technology & Innovation*, v. 36, art. 103749, 2024.

ANDRADE, F. V. de; LIMA, G. M. de; AUGUSTI, R.; COELHO, M. G.; ARDISSON, J. D.; ROMERO, O. B. A versatile approach to treat aqueous residues of textile industry: the photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye employing the autoclaved cellular concrete/Fe_2O_3 system. *Chemical Engineering Journal*, v. 180, p. 25-31, 2012.

DE KEIJZER, M.; VAN BOMMEL, M. R.; HOFMANN-DE KEIJZER, R.; KNALLER, R.; OBERHUMER, E. Indigo carmine: Understanding a problematic blue dye. *Studies in Conservation*, v. 57, supl. 1, p. S87-S95, 2012.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, v. 182, p. 351-366, 2016.

LADE, H.; GOVINDWAR, S.; PAUL, D. Mineralization and detoxification of the carcinogenic azo dye Congo Red and real textile effluent by a polyurethane foam immobilized microbial consortium in an upflow column bioreactor. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 12, n. 6, p. 6894-6918, 2015.

OLUKANNI, O. D.; OSUNTOKI, A. A.; AWOTULA, A. O.; KALYANI, D. C.; GBENLE, G. O.; GOVINDWAR, S. P. Decolorization of dyehouse effluent and biodegradation of Congo Red by *Bacillus thuringiensis* RUN1. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 23, n. 6, p. 843-849, 2013.

SARANRAJ, P.; SIVASAKTHI, S.; JAYAPRAKASH, A. Studies on the effect of carbon and nitrogen sources for the decolourization of reactive textile dyes by bacterial isolates. *World Applied Sciences Journal*, v. 36, n. 6, p. 767-773, 2018.

SIDDIQUI, S. I.; ALLEHYANI, E. S.; AL-HARBI, S. A.; HASAN, Z.; ABOMUTI, M. A.; RAJOR, H. K.; OH, S. Investigation of Congo Red toxicity towards different living organisms: A review. *Processes*, v. 11, n. 3, art. 807, 2023.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*, v. 717, art. 137222, 2020.

WANG, C.; WANG, S.; ZHANG, J.; JIANG, S.; CUI, D.; SUN, H.; LIU, C.; LI, L.; ZHAO, M. The biodegradation of Indigo Carmine by *Bacillus safensis* HL3 spore and toxicity analysis of the degradation products. *Molecules*, v. 27, n. 23, art. 8539, 2022.

WU, K.; SHI, M.; PAN, X.; ZHANG, J.; ZHANG, X.;

SHEN, T.; TIAN, Y. Decolourization and biodegradation of methylene blue dye by a ligninolytic enzyme-producing *Bacillus thuringiensis*: Degradation products and pathway. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 156, art. 109999, 2022.

ZAFAR, S.; BUKHARI, D. A.; REHMAN, A. Azo dyes degradation by microorganisms – An efficient and sustainable approach. *Saudi Journal of Biological Sciences*, v. 29, art. 103437, 2022.

CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS E FLAVONOIDES TOTAIS EM ESPÉCIES DE MARACUJÁ

[1]Erik Nassif Barbosa, [1]Iuri Ferreira Veiga, [2]Matheus M. da Silveira, [3]Vicelma L. Cardoso e [3]Thamayne V. de Oliveira

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química;
[2] Discente do curso de doutorado em Engenharia Química;
[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: eriknassifbarbosa@ufu.br

RESUMO. Os compostos fenólicos e flavonoides apresentam propriedades bioativas de interesse para as indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética. Este trabalho avaliou a cinética da extração hidroalcoólica e os teores de compostos fenólicos e flavonoides totais nas folhas de *Passiflora setacea* e *Passiflora foetida*. Foram utilizados 0,5 g de folhas e 10 mL de solução etanol/água (1:1, v/v), sob agitação a 50 °C. Amostras foram coletadas em diferentes tempos, de 5 a 480 minutos, e analisadas por métodos espectrofotométricos. Os teores de ambos os compostos aumentaram ao longo da extração, com maior crescimento nos períodos iniciais e posterior tendência à estabilização. Ao final, *P. setacea* apresentou os maiores teores de fenólicos (14,963 ± 1,306 mg/g) e flavonoides (2,536 ± 0,197 mg/g). Os resultados demonstram o potencial das espécies estudadas como fontes de compostos bioativos e contribuem para o conhecimento da cinética de sua extração hidroalcoólica.

Palavras-Chave: *Passiflora setacea, Passiflora foetida,* extração hidroalcoólica, extração de partes aéras de passiflora, vitexina.

INTRODUÇÃO

Os compostos fenólicos e os flavonoides destacam-se entre as principais classes de compostos bioativos de interesse para as indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética, devido às suas propriedades antioxidantes, antimicrobianas e anti-inflamatórias (PLÁŠKOVÁ e MLČEK, 2023; XIE *et al.*, 2024; RAHIM *et al*., 2025; PETROVIC *et al*., 2021). Entretanto, não existe um método de extração universal para esses compostos, uma vez que a eficiência do processo depende de fatores como o solvente utilizado, a temperatura, o tempo de extração, o pH da solução e as características da matriz vegetal. Dessa forma, torna-se necessária a otimização das condições de extração para cada espécie e órgão vegetal estudado. (BAJKACZ *et al*., 2018; MATTILA *et al*., 2021; XIAO *et al.,* 2008; SUMERE *et al*., 2018).

O gênero *Passiflora* compreende mais de 530 espécies descritas, das quais mais de 150 são nativas do Brasil, país que constitui o principal centro de distribuição geográfica do gênero (SOARES *et al*., 2011). Embora *Passiflora edulis* seja a espécie de maior importância econômica no país, outras espécies cultivadas em menor escala também apresentam relevância comercial e científica, entre elas *Passiflora setacea*, popularmente conhecida como maracujá-do-sono ou maracujá-sururuca (JUNGHANS, 2022), reconhecida pela produção de bioflavonoides (RANGEL JUNIOR *et al*., 2018). *Passiflora foetida*, por sua vez, é uma espécie nativa de ampla distribuição no território brasileiro, tradicionalmente utilizada na medicina popular na forma de extratos e emplastros para o tratamento de erisipela e outras doenças de pele inflamatórias (DHAWAN *et al.,* 2001).

Dentre os flavonoides presentes nas folhas de espécies do gênero *Passiflora*, destacam-se os flavonoides C-glicosídicos, como vitexina, isovitexina, orientina e isoorientina (GOSMANN *et al*., 2011). A vitexina, em particular, é considerada um dos principais marcadores fitoquímicos utilizados no controle de qualidade de fitoterápicos à base de maracujá, sendo associada a atividades ansiolítica e sedativa sobre o sistema nervoso central, além de propriedades antioxidantes (DHAWAN *et al.,* 2001; GOSMANN *et al*., 2011).

Apesar do interesse fitoquímico do gênero Passiflora, ainda são escassos na literatura estudos que avaliem a cinética do processo de extração hidroalcoólica de fenólicos e flavonoides totais em folhas dessas espécies, sendo a maior parte dos trabalhos disponíveis limitada a ensaios pontuais em tempo único de extração,

sem caracterizar como o rendimento evolui ao longo do processo. Compreender essa cinética é relevante tanto do ponto de vista científico, para elucidar o comportamento de dessorção desses compostos na matriz foliar, quanto do ponto de vista prático, permitindo identificar o tempo mínimo de extração necessário para maximizar o rendimento sem custo energético ou operacional desnecessário. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a cinética do processo de extração hidroalcoólica e quantificar o teor de flavonoides e fenólicos totais nas folhas de *Passiflora foetida* e *Passiflora setacea*.

METODOLOGIA

Para o processo de extração foi pesado 0,5 gramas de folhas de maracujá de duas espécies distintas, *Passiflora foetida* e *Passiflora setacea*, foram colocadas para a extração hidroalcoólica com 10 mL de solução etanol/agua na proporção 1:1 (v/v). A mistura hidroalcoólica foi aquecida a uma temperatura de 50 ºC em uma chapa de aquecimento com agitação e adicionada a massa das folhas de Passiflora. Para o estudo cinético do processo foram coletadas amostras nos intervalos de 5, 15, 30 minutos em 1, 2, 4, 6, 8 horas de extração. O extrato resultante foi analisado para determinar os teores de compostos fenólicos totais e flavonoides totais por métodos espectrofotométricos.

Para a determinação dos compostos fenólicos totais, 0,5 mL do extrato da amostra foi misturado com 2,5 mL do reagente Folin-Ciocalteau 0,2 N (diluição 1:10) e mantido a 50 °C por 5 min. Em seguida, foram adicionados 2 mL de solução de Na_2CO_3 (75 g/L), com nova homogeneização e manutenção a 50 °C por 5 min. As amostras foram então resfriadas em água gelada e a absorbância foi medida a 622 nm. Para o branco, utilizou-se 0,5 mL de água destilada no lugar do extrato. O método espectrofotométrico com o reagente Folin-Ciocalteu é amplamente empregado para a determinação do teor de compostos fenólicos totais (MAGALHÃES e SANTOS, 2021). Para a determinação dos flavonoides totais, 0,5 mL do extrato da amostra foi tratado sequencialmente com 0,3 mL de $NaNO_2$ 5% (tempo 0 min), 0,6 mL de $AlCl_3$ 10% (5 min) e 2 mL de NaOH 1 M (11 min), com diluição adicional em água destilada quando necessário. A absorbância foi medida a 450 nm. Para o branco, utilizou-se 0,5 mL de água destilada no lugar do extrato. A determinação espectrofotométrica de flavonoides totais utilizando cloreto de alumínio é descrita na literatura como método colorimétrico para quantificação desses compostos (MAGALHÃES e SANTOS, 2021).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 encontram-se os dados das soluções padrão utilizadas na construção das curvas de calibração de flavonoides (mg/g) e fenólicos (mg/g) totais, com as respectivas leituras de absorbância.

Tabela 1 – Dados das curvas de calibração para determinação de compostos fenólicos e flavonoides totais

Flavonoides		**Fenólicos**	
Ppm (mg/g)	Abs	Ppm (mg/g)	Abs
10	0,113	10	0,014
20	0,263	20	0,11
30	0,417	30	0,306
40	0,608	40	0,404
50	0,808	50	0,535
60	0,913	60	0,678
		70	0,778
		80	0,911

Fonte: o autor (2026).

Assim obtendo as Equações 1 e 2 para flavonoides totais e fenólicos totais respectivamente.

$$A = 0{,}0166C - 0{,}0623 \quad (1)$$

$$A = 0{,}0129C - 0{,}1151 \quad (2)$$

Os teores de fenólicos e flavonoides aumentam progressivamente ao longo do tempo de extração em ambas as espécies, como mostrados nas Tabelas 2 e 3 e ilustrado nas Figuras 1 e 2, com um incremento acentuado nos primeiros minutos seguido de uma tendência à estabilização, esse comportamento está relacionado com a maior disponibilidade inicial dos compostos presente na matriz vegetal, seguida de uma redução na taxa de transferência dos compostos para o meio extrator. Para os compostos fenólicos, observou-se um aumento mais acentuado nas etapas iniciais da extração, com estabilização a partir de 120 min em ambas as espécies letra “a” do teste de Tukey, $p<0{,}05$, sendo o maior valor absoluto registado aos 480 min para a *P. setacea* (14,963 ± 1,306 mg/g) e aos 240 min para a e *P. Foetida (*14,308 ± 0,521 mg/g). Para os flavonoides, observa-se um crescimento contínuo entre 60 e 360 min, sem diferença estatística significativa nesse intervalo letra “ab” em ambas as espécies, atingindo estabilização estatística plena apenas aos 480 min, letra “a” com valores máximos de 2,536 ± 0,197 mg/g para *P. setacea* e 2,456 ± 0,181 mg/g para *P. foetida*. Além disso, a *P. setacea* apresentou os maiores teores absolutos ao final do processo tanto para flavonoides quanto para fenólicos, indicando um elevado potencial de acúmulo e extração

desses compostos sob as condições avaliadas.

Tabela 2 – Teor de compostos fenólicos totais nos extratos de *P. setacea* e *P. foetida* em diferentes tempos de extração

Tempo (min)	*P. setacea* (mg/g)	*P. foetida* (mg/g)
5	5,814 ±0,431^{d}	5,999±0,335^{d}
15	8,833 ±0,981^{c}	9,163±1,931^{c}
30	11,679 ±0,079^{b}	12,052±1,296^{b}
60	12,369 ±0,061^{b}	12,764±1,350^{ab}
120	13,548±0,778^{a}	13,936±0,606^{a}
240	13,915±0,898^{a}	14,308±0,521^{a}
360	13,514±0,549^{a}	13,912±0,839^{a}
480	14,963±1,306^{a}	13,847±0,560^{a}

Fonte: o autor (2026).

Médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p<0,05$)

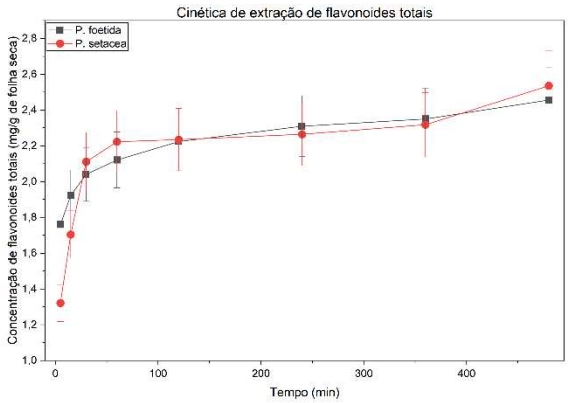
Tabela 3 – Teor de compostos flavonoides totais nos extratos de *P. setacea* e *P. foetida* em diferentes tempos de extração

Tempo (min)	*P. setacea* (mg/g)	*P. foetida* (mg/g)
5	1,321±0,103^{d}	1,760±0,129^{d}
15	1,704±0,133^{c}	1,923±0,142^{cd}
30	2,111±0,164^{b}	2,041±0,150^{bc}
60	2,223±0,173^{ab}	2,121±0,156^{abc}
120	2,235±0,174^{ab}	2,224±0,163^{ab}
240	2,265±0,176^{ab}	2,310±0,170^{ab}
360	2,318±0,180^{ab}	2,350±0,173^{ab}
480	2,536±0,197^{a}	2,456±0,181^{a}

Fonte: o autor (2026).

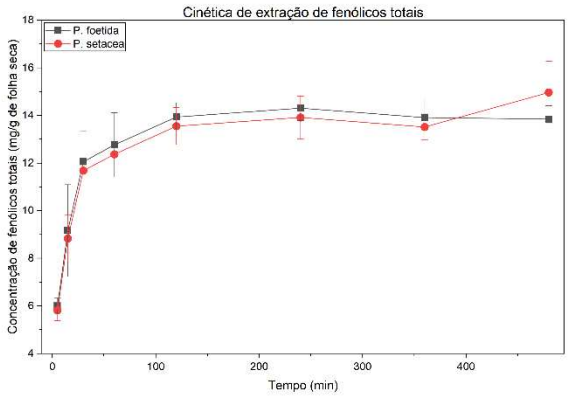
Médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p<0,05$)

Figura 1 – Cinética de extração de flavonoides totais nos extratos foliares de *Passiflora setacea* e *Passiflora foetida* ao longo do tempo de extração



Fonte: o autor (2026).

Figura 2 – Cinética de extração de fenólicos totais nos extratos foliares de *Passiflora setacea* e *Passiflora foetida* ao longo do tempo de extração



Fonte: o autor (2026).

Não foram encontrados na literatura valores padronizados de fenólicos e flavonoides totais para folhas de *P. setacea,* o que reforça o carácter inédito e a relevância dos dados obtido neste estudo. Ainda assim, os resultados mostram-se consistentes com a caracterização fitoquímica por HPLC-DAD realizada por Gomes *et al*, (2017), que posicionam *P. setacea* entre as espécies do gênero *Passiflora* com maiores teores foliares de vitexina e isovitexina. Quanto a *P. foetida*, os teores determinados situam-se na mesma ordem de grandeza dos reportados na literatura: Joseph Asir *et al*, (2014) relataram 21,46 mg GAE/g de extrato para fenólicos totais e 4,25 mg QUE/g de extrato para flavonoides totais, enquanto Melo Filho *et al*, (2018) reportaram 16,78 mg GAE/100g de extrato para fenólicos totais em extrato hexânico foliar, sendo as variações absolutas atribuíveis sobretudo às diferenças de solvente e protocolo extrativo entre os estudos (Carmona-Hernández *et al*., 2021). Cabe ressaltar, ainda, que essa comparação é limitada pela diferença na base de

normalização utilizada: neste estudo os teores foram expressos por grama de folha seca, enquanto Joseph Asir *et al.* (2014) e Melo Filho *et al.* (2018) reportam seus valores por grama de extrato seco, uma base de massa consideravelmente menor, o que também contribui para a diferença de magnitude observada entre os valores.

A relação observada entre os valores de fenólicos e flavonoides totais, é maior para fenólicos em todos os tempos e em ambas as espécies o que é esperado do ponto de vista bioquímico já que os flavonoides constituem de uma subclasse dos compostos fenólicos. Esse padrão é corroborado pela literatura: em estudo com folhas de *P. foetida,* o teor de fenólicos totais (22,92 mg/g) foi cerca de três vezes maior que o de flavonoides totais (7,01 mg/g), proporção semelhante à verificada neste trabalho (Tandoro *et al*., 2020).

Por fim, a diferença quantitativa observada entre *P.setacea e P. foetida* está de acordo com o padrão relatado para o gênero Passiflora (Gomes *et al.,*2017), ao se comparar diferentes espécies verifica-se que os valores de flavonoides variam consideravelmente entre espécies, com *P.setacea* destacando-se entre as mais ricas em vitexina. Essas diferenças podem estar relacionadas à variabilidade genética entre as espécies e às características fitoquímicas específicas de cada matriz vegetal, além das próprias condições empregadas no processo de extração.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram que as folhas de *Passiflora setacea* e *Passiflora foetida* apresentam compostos fenólicos totais e flavonoides totais, evidenciando o potencial dessas espécies como fontes de compostos bioativos. A extração hidroalcoólica permitiu a recuperação desses compostos nas condições avaliadas, sendo observadas variações nos teores obtidos ao longo dos diferentes tempos de extração.

Para os compostos fenólicos totais, *P. foetida* apresentou os maiores teores durante a maior parte do período avaliado, enquanto *P. setacea* atingiu o maior valor ao final da extração, aos 480 minutos. Em relação aos flavonoides totais, *P. foetida* apresentou maiores valores nos primeiros tempos de extração, enquanto *P. setacea* apresentou maiores teores a partir de 30 minutos, atingindo também seu maior valor aos 480 minutos.

De modo geral, os teores de compostos fenólicos totais foram superiores aos de flavonoides totais em ambas as espécies e em todos os tempos avaliados. Dessa forma, os resultados obtidos contribuem para ampliar as informações sobre a presença de compostos fenólicos e flavonoides nas folhas de *P. setacea e P. foetida,* demonstrando o potencial dessas espécies para estudos relacionados ao aproveitamento de compostos bioativos por meio de processos de extração hidroalcoólica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, a CAPES e o CNPq, e também ao Núcleo de pesquisa em Processos Biotecnológicos (NUCBio) e à UFU.

NOMENCLATURA

A:	Absorbância	[-]
c:	Concentração	[*ppm*]

REFERÊNCIAS

BAJKACZ, S.; BARANOWSKA, I.; BUSZEWSKI, B.; KOWALSKI, B.; LIGOR, M.; Determination of Flavonoids and Phenolic Acids in Plant Materials Using SLE-SPE-UHPLC-MS/MS Method. Food Analytical Methods, 2018. DOI: 10.1007/s12161-018-1332-9.

CARMONA-HERNÁNDEZ, J. C.; TABORDA-OCAMPO, G.; GONZÁLEZ-CORREA, C. H. Folin-Ciocalteu Reaction Alternatives for Higher Polyphenol Quantitation in ColombianPassion Fruits. International Journal of Food Science, 2021. DOI: 10.1155/2021/8871301.

DHAWAN, K.; KUMAR, S.; SHARMA, A. Anxiolytic activity of aerial and underground parts of Passiflora incarnata L. Fitoterapia, v. 72, p. 922-926, 2001.

GOMES, S. V. F.; PORTUGAL, L. A.; DOS ANJOS, J. P.; DE JESUS, O. N.; DE OLIVEIRA, E. J.; DAVID J.P.; DAVID J.M.Accelerated solvent extraction of phenolic compounds exploiting a Box-Behnken design and quantification of five flavonoids by HPLC-DAD in Passiflora species. Microchemical Journal, 2017. DOI: 10.1016/j.microc.2016.12.021.

GOSMANN, G.; PROVENSI, G.; COMUNELLO, L. N.; RATES, S. M. K. Composição química e aspectos farmacológicos de espécies de Passiflora L. (Passifloraceae). Revista Brasileira de Biociências, Porto Alegre, v. 9, supl. 1, p. 88-99, abr. 2011.

JOSEPH ASIR, P.; SURIYAMOORTHY, S.; HEMMALAKSHMI, S.; KANAKASABAPATHI, K. In vitro free radical scavenging activity and secondary

metabolites in Passiflora foetida L. Asian Journal of Pharmaceutical Research and Health Care, 2014.

JUNGHANS, T. G. (ed.). Espécies de maracujazeiro: uma riqueza do Brasil. Cruz das Almas, BA: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2022. 203 p.

MAGALHÃES, B. E. A.; SANTOS, W. N. L. Capacidade antioxidante e conteúdo fenólico de infusões e decocções de ervas medicinais. In: Produtos Naturais e Suas Aplicações: da Comunidade para o Laboratório. [S.l.]: [s.n.], 2021. DOI: 10.37885/210203148.

MATTILA, P.; PAP, N.; JÄRVENPÄÄ, E.; KAHALA, M.; MÄKINEN, S. Underutilized Northern plant sources and technological aspects for recovering their polyphenols. Advances in Food and Nutrition Research, 2021. DOI: 10.1016/bs.afnr.2021.02.007.

MELO FILHO, A. A. de; KAMEZAKI, Â. K.; RIBEIRO, P. R. E.; MELO, A. C. G. R. de; FERNÁNDEZ, I. M.; SANTOS, R. C.; CHAGAS, E. A.; CHAGAS, P. C. Chemical composition, antioxidant and biological activity of leaves Passiflora foetida. Chemical Engineering Transactions, 2018. DOI: 10.3303/CET1864041.

PETROVIC, A.; JAKOVLJEVIC, V.; TOMOVIC, M.; NOVAKOVIĆ, J.; RISTIC, G.; BRADIC, J. Improving oxidative stability of cosmetic emulsions with plant extracts: current status and potential. Journal of Cosmetic Science, v. 72, p. 189-199, 2021.

PLÁŠKOVÁ, A.; MLČEK, J. New insights of the application of water or ethanol-water plant extract rich in active compounds in food. Frontiers in Nutrition, 2023. DOI: 10.3389/fnut.2023.1118761.

RAHIM, A.; MIM, F.; SHAKIL RAHMAN SHOAGH, M. M.; REZA, M. S.; ISLAM, M. B.; DEY, S. K.; NASIRUDDIN, M. Unveiling the phytochemical profile, antioxidant capacity, cytotoxicity, and in vitro anti-inflammatory effect of three leafy green vegetables: Digera muricata, Trianthema portulacastrum, and Alternanthera philoxeroides. Food Chemistry: X, 2025. DOI: 10.1016/j.fochx.2025.102620.

RANGEL JUNIOR, I. M.; VASCONCELLOS, M. A. S.; ROSA, R. C. C.; CRUVINEL, F. F. Floral biology and physicochemical characterization of wild passion fruit Passiflora setacea D.C. BRS pérola do cerrado cultivated in the state of Rio de Janeiro. Revista Brasileira de Fruticultura, 2018. DOI: 10.1590/0100-29452018041.

SOARES, W. S.; RÊGO, M. M.; RÊGO, E. R.; BARROSO, P. A.; MEDEIROS, L. R. N. Caracterização de frutos e sementes em acessos de maracujá silvestre (*Passiflora foetida* L.). Revista Brasileira de Plantas Medicinais, v. 13, n. 4, p. 000-000, 2011.

SUMERE, B. R.; DE SOUZA, M. C.; DOS SANTOS, M. P.; BEZERRA, R. M. N.; DA CUNHA, D. T.; MARTINEZ, J.; ROSTAGNO, M. A. (2018) Combining pressurized liquids with ultrasound to improve the extraction of phenolic compounds from pomegranate peel (Punica granatum L.). *Ultrasonics Sonochemistry*. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.05.028.

TANDORO, Y.; WIDYAWATI, S. P.; BUDIANTA, W. D. T.; SUMARGO, G.; Phytochemical identification and antioxidant activity of Passiflora foetida fruits and leaves extracts: a comparative study. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 2020.

XIAO, W.; HAN, L.; SHI, B. Microwave-assisted extraction of flavonoids from Radix Astragali. Separation and Purification Technology, 2008. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.03.025.

XIE, R.; PONNAMPALAM, E. N.; AHMADI, F.; DUNSHEA, F. R.; SULERIA, H. A. R. Antioxidant Potential and Characterization of Polyphenol Compounds in Moringa oleifera Pods. Food Science & Nutrition, v. 12, n. 12, p. 10881-10902, 2024. DOI: 10.1002/fsn3.4628.

CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE VITEXINA DE MARACUJÁS *PASSIFLORA FOETIDA* E *PASSIFLORA SETACEA* UTILIZANDO MISTURA HIDROETANÓLICA

[1]Iuri Ferreira Veiga, [2]Erik Nassif Barbosa, [3]Matheus M. da Silveira, [4]Vicelma L. Cardoso, [5]Thamayne V. de Oliveira

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química;
[2] Discente do curso de graduação em Engenharia Química;
[3] Discente do curso de doutorado em Engenharia Química;
[4] Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU.
[5]Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU.

[1,2,3,4,5] 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. A extração de compostos bioativos de matrizes vegetais é fundamental para a obtenção de insumos com potencial farmacológico. A vitexina, um flavonoide C-glicosilado presente em espécies de maracujá (*Passiflora*), destaca-se por suas propriedades antioxidantes e ansiolíticas. Devido à falta de trabalhos explorando a extração da vitexina desse material, este trabalho avaliou a cinética de extração de vitexina a partir das espécies *Passiflora foetida* e *Passiflora setacea*. Para promover a extração utilizou-se uma extração sólido-líquido com uma razão massa/volume de 1:20, com uma mistura de etanol:água (1:1) como solvente, à temperatura de 50°C. A quantificação da vitexina foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os resultados indicaram que a maior taxa de extração ocorreu nas 2 horas de extração. Notou-se que o perfil cinético sugere um modelo de extração rápida, indicando que tempos prolongados não aumentam significativamente o rendimento.

Palavras-Chave: Flavonoides C-glicosilados; Compostos bioativos; Cromatografia líquida; Plantas medicinais; Cerrado brasileiro.

INTRODUÇÃO

O gênero *Passiflora* compreende mais de 500 espécies, sendo amplamente distribuído na América Latina (Sepúlveda *et al.*, 2018). Essas plantas possuem importância econômica, ornamental e medicinal, sendo utilizadas na medicina popular para o tratamento de ansiedade, insônia, inflamações e distúrbios do sistema nervoso (Dhawan *et al.*, 2004; Patel *et al.*, 2011). Estudos fitoquímicos revelaram a presença de alcaloides, glicosídeos cianogênicos, saponinas e flavonoides, sendo estes últimos os principais responsáveis pelas atividades farmacológicas atribuídas ao gênero (Sepúlveda *et al.*, 2018; Foudah *et al.*, 2019).

O Brasil se destaca como o maior produtor mundial de maracujá. De acordo com os dados da Pesquisa Agrícola Municipal (PAM) de 2024, a produção nacional atingiu 736,5 mil toneladas, gerando cerca de R$ 2,5 bilhões (IBGE, 2024). A Bahia lidera o ranking de produção, com 264,1 mil toneladas, seguida pelo Ceará (160,7 mil toneladas) e Santa Catarina (37,4 mil toneladas) (IBGE, 2024). Essa expressiva produção gera uma grande quantidade de biomassa residual, como folhas, que podem ser reaproveitadas para a extração de compostos bioativos de alto valor agregado, como a vitexina.

Entre os flavonoides, a vitexina (apigenina-8-C-glicosídeo) destaca-se como um dos compostos mais frequentemente reportados em espécies de *Passiflora* (Foudah *et al.*, 2019). A vitexina possui diversas propriedades bioativas, incluindo atividades antioxidante, anti-inflamatória, antiviral, antitireoidiana, antiaterosclerótica, antihipertensiva e anti-hepatotóxica (Foudah *et al.*, 2019). Borghi *et al.* (2013) evidenciaram seu efeito analgésico em modelos de dor inflamatória. Devido a essas propriedades, a vitexina é considerada um marcador químico para o controle de qualidade de produtos fitoterápicos à base de *Passiflora* em diversas farmacopeias, incluindo as Europeia, Britânica, Espanhola e Brasileira (Sepúlveda *et al.*, 2018; Foudah *et al.*, 2019).

A extração de compostos bioativos de matrizes vegetais é uma etapa crítica para a obtenção de insumos com potencial farmacológico e nutracêutico. A eficiência da extração depende de diversos fatores, tais como a natureza do solvente, a proporção sólido: líquido, a

temperatura, o pH e o tempo de extração (Zafari e Sharifi, 2020).

Diversas técnicas de extração têm sido utilizadas para a obtenção de flavonoides de espécies de *Passiflora*. A maceração estática ou dinâmica é o método mais tradicional e amplamente utilizado, sendo descrita em diversos estudos com folhas de *Passiflora edulis* e outras espécies do gênero (Gomes, 2014). Técnicas mais avançadas, como a extração assistida por ultrassom (UAE), micro-ondas (MAE) e extração acelerada com solventes (ASE), têm sido aplicadas para reduzir o tempo de extração e aumentar o rendimento (Gomes, 2014; Ramalhão, 2022). Métodos verdes, como o uso de solventes eutéticos profundos (NADES) e extração com CO_2 supercrítico, também têm ganhado destaque (Ramalhão, 2022). Neste trabalho, optou-se pela extração sólido-líquido por maceração dinâmica a 50 °C, utilizando etanol:água (1:1) como solvente, por se tratar de um método simples, de baixo custo e amplamente consolidado para a extração de flavonoides C-glicosilados, como a vitexina (Gomes, 2014). Esta escolha também visa preservar a integridade dos compostos termolábeis e permitir a reprodutibilidade do processo em escala laboratorial.

Embora diversos métodos analíticos tenham sido desenvolvidos para a quantificação de vitexina em diferentes espécies vegetais, incluindo HPTLC (Foudah *et al.*, 2019), HPLC (Wang *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2004) e UHPLC-DAD (Sepúlveda *et al.*, 2018), a cinética de extração desse flavonoide a partir de espécies de *Passiflora* ainda é pouco explorada. A compreensão do perfil cinético é essencial para otimizar o processo extrativo, reduzir custos energéticos e maximizar o rendimento em escala industrial.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivos: (i) avaliar o perfil cinético da extração de vitexina das espécies *Passiflora foetida* e *Passiflora setacea* utilizando a mistura etanol:água (1:1, v/v) como solvente, na proporção sólido:líquido de 1:20 (m/v), à temperatura de 50°C; (ii) quantificar a vitexina por HPLC.

METODOLOGIA

Preparo das amostras

As folhas de *Passiflora foetida* e *Passiflora setacea* foram coletadas em uma fazenda localizada no município de Araguari, Minas Gerais, em agosto de 2025. Após a coleta, as folhas foram submetidas à secagem em estufa de circulação de ar forçada a 40 °C por 72 horas, ou até atingirem peso constante. Após a secagem, as folhas foram trituradas em moinho de facas e passadas por uma peneira com abertura de malha de 0,5 mm, com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas e padronizar o material vegetal, favorecendo o contato entre o material vegetal e o solvente durante o processo de extração.

Extração da vitexina

Para a realização das extrações foram pesadas aproximadamente 0,5 g das folhas previamente secas e trituradas de cada espécie. O material vegetal foi submetido à extração utilizando-se uma relação sólido:líquido de 1:20 (m/v), correspondendo à adição de 10 mL de solução extratora para cada 0,5 g de material vegetal. Como solução extratora foi utilizada uma mistura de etanol e água na proporção de 1:1 (v/v). As extrações foram conduzidas a 50 °C em estufa com agitação, e foram realizadas coletas em diferentes tempos (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 4,0 e 8,0 horas), de modo a acompanhar a variação da quantidade de vitexina extraída ao longo do tempo e, consequentemente, avaliar a cinética do processo de extração. O método de extração foi baseado nos trabalhos de Gomes (2014) e Zafari e Sharifi (2020).

Determinação da vitexina por HPLC

A determinação da vitexina presente nos extratos foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). As amostras obtidas após a extração e filtração foram analisadas por meio da técnica cromatográfica, permitindo a identificação e quantificação da vitexina presente nos extratos de *Passiflora foetida* e *Passiflora setacea*.

Após cada período de extração, as amostras foram submetidas à filtração utilizando filtro de seringa, sendo o filtrado posteriormente encaminhado para análise cromatográfica 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 a mesma utilizada por (SILVEIRA et al., 2025).

Os resultados obtidos nas análises cromatográficas foram utilizados para determinar a concentração de vitexina em cada tempo de extração e, posteriormente, avaliar o comportamento cinético da extração para as duas espécies estudadas, *Passiflora foetida* e *Passiflora setácea*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos experimentalmente a partir das áreas dos picos cromatográficos foram convertidos em concentração de vitexina (mg/g de amostra seca) utilizando a equação da curva de calibração previamente estabelecida. As Tabelas 1 e 2 apresentam as concentrações médias de vitexina extraída para cada espécie nos diferentes tempos de extração, os valores de desvio padrão calculados a partir das duplicatas experimentais, bem como os agrupamentos das análises segundo o método de Tukey.

Tabela 1 – Concentração de vitexina (mg/g) extraída de *Passiflora foetida* em diferentes tempos de extração.

Tempo (h)	Média PF (mg)	Tukey
0,5	0,4716±0,0125	D
1,0	0,6060±0,0045	C
1,5	0,6560±0,0052	C
2,0	0,8172±0,0249	B
4,0	0,9296±0,0374	A
8,0	0,9750±0,0304	A

Fonte: o autor (2026).

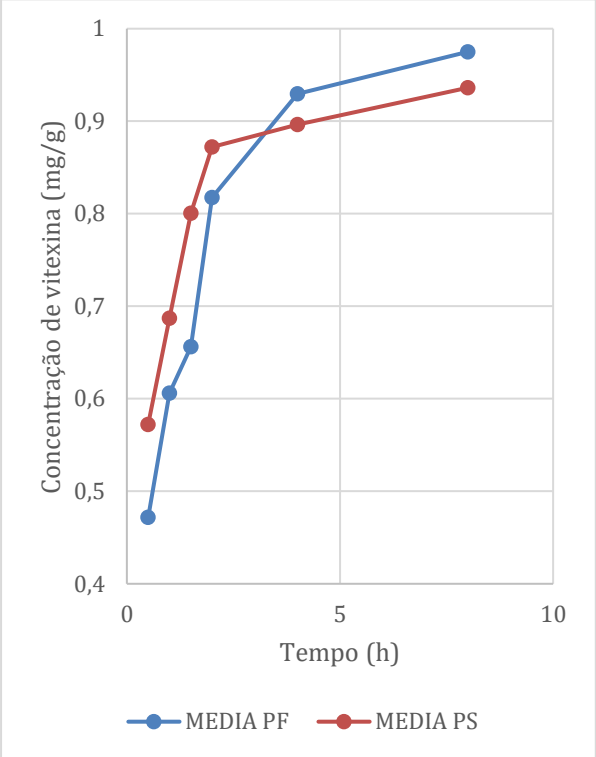
Tabela 2 – Concentração de vitexina (mg/g) extraída de *Passiflora setacea* em diferentes tempos de extração.

Tempo (h)	Média PS (mg)	Tukey
0,5	0,5722±0,0795	C
1,0	0,6870±0,0237	BC
1,5	0,8004±0,0288	AC
2,0	0,8721±0,0658	A
4,0	0,8964±0,0309	A
8,0	0,9362±0,0213	A

Fonte: o autor (2026).

Para ambas as espécies, a concentração de vitexina extraída aumentou com o tempo, com incremento mais acentuado nas primeiras 2 horas de extração. Após 4 horas, a curva tende a um *plateau*, indicando que o equilíbrio de extração foi atingido (Figura 1). Esse comportamento é típico de processos de extração sólido-líquido, onde a taxa de extração é controlada inicialmente pela dissolução do soluto na superfície da partícula e, posteriormente, pela difusão intraparticular (Zafari e Sharifi, 2020). O teste de Tukey ($p < 0,05$) indicou similaridade entre os tempos de 4 e 8 horas para ambas as espécies, confirmando a estabilização da extração.

Figura 1 – Gráfico 1.



Fonte: o autor (2026).

Comparando as duas espécies *Passiflora setacea* apresentou valores de extração maiores nos tempos de 0,5 h, 1 h, 1,5 h e 2 h enquanto *Passiflora foetida* apresentou valores de extração maiores em 4 h e 8 h. Às 8 horas, a concentração extraída de *Passiflora foetida* (0,9750 mg/g) foi aproximadamente 4% superior à de *Passiflora setacea* (0,9362 mg/g). Essa diferença pode estar relacionada à composição química e estrutura celular de cada espécie, que influenciam a acessibilidade do solvente aos compostos alvo (Zafari e Sharifi, 2020).

Os resultados demonstram que a maior taxa de extração ocorre nas primeiras 2 horas, com um aumento de aproximadamente 24% para *Passiflora foetida* (de 0,6560 para 0,8172 mg/g) e de 9% para *Passiflora setacea* (de 0,8004 para 0,8721 mg/g) nesse período. A partir de 2 horas, a taxa de extração diminui consideravelmente, com incrementos de apenas 13% para *Passiflora foetida* (de 0,8172 para 0,9296 mg/g) e de 2% para *Passiflora setacea* (de 0,8721 para 0,8964 mg/g) entre 2 e 4 horas.

Comparando com a literatura, os teores de vitexina encontrados para *Passiflora setacea* (0,9362 mg/g) e *Passiflora foetida* (0,9750 mg/g) são superiores

aos reportados por Sepúlveda et al. (2018) para extratos aquosos de *Passiflora edulis var. edulis* (0,3 mg/g), mas inferiores aos encontrados para *Passiflora tripartita var. mollissima* (2,49 mg/g) e *Passiflora mixta* (4,58 mg/g).

A maior eficiência de extração observada em nosso estudo pode ser atribuída ao uso de etanol:água (1:1) como solvente, que promove maior solubilização da vitexina em comparação com a infusão aquosa utilizada por Sepúlveda *et al.* (2018). Zafari e Sharifi (2020) demonstraram que a proporção de água no solvente desempenha um papel importante na extração de compostos fenólicos, sendo que misturas com até 50% de água proporcionam melhores resultados para a vitexina. Os autores otimizaram a extração de vitexina de *Prosopis farcta* e obtiveram o maior rendimento (0,554 mg/g) utilizando metanol:água (40%) com 0,5% de ácido acético. Embora o solvente e a matriz vegetal sejam diferentes, os resultados demonstram que a mistura etanol:água (1:1) é eficaz para a extração de vitexina de espécies de *Passiflora*, com rendimentos superiores aos reportados para *Prosopis*, indicando que as espécies estudadas são fontes promissoras deste flavonoide.

A eficiência do processo de extração pode ser avaliada pela quantidade de vitexina extraída em relação ao tempo de contato com o solvente. Os resultados obtidos indicam que para *Passiflora foetida*, aproximadamente 84% da quantidade total extraída em 8 horas já foi obtida nas primeiras 2 horas de extração (0,8172 mg/g dos 0,9750 mg/g totais) enquanto para *Passiflora setacea*, aproximadamente 93% da quantidade total extraída em 8 horas já foi obtida nas primeiras 2 horas de extração (0,8721 mg/g dos 0,9362 mg/g totais). Esses dados sugerem que, para ambas as espécies, o tempo de extração pode ser otimizado para 2 horas sem comprometer significativamente o rendimento, reduzindo o consumo de energia e tempo de processo.

A espécie *Passiflora foetida* apresentou um teor de vitexina (0,9750 mg/g) e *Passiflora setacea*, embora tenha apresentado teores inferiores (0,9362 mg/g), as posicionam como fontes promissoras deste flavonoide para aplicações industriais e farmacêuticas. O teor encontrado é consideravelmente superior ao reportado para outras espécies do gênero (Sepúlveda *et al.*, 2018; Foudah *et al.*, 2019).

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que: o perfil cinético de extração de vitexina das folhas de *Passiflora foetida* e *Passiflora setacea* demonstrou que o processo é rápido, com a maior taxa de extração ocorrendo nas primeiras 2 horas de contato com o solvente etanol:água (1:1, v/v), à temperatura de 50°C, atingindo o equilíbrio a partir de 4 horas; A espécie *Passiflora foetida* apresentou concentrações de vitexina superiores (0,9750 mg/g) em comparação com *Passiflora setacea* (0,9362 mg/g) após 8 horas de extração, indicando maior potencial como fonte deste flavonoide bioativo; Os teores de vitexina encontrados para ambas as espécies são superiores aos reportados na literatura para outras espécies andinas de *Passiflora*, demonstrando que as espécies estudadas são fontes promissoras deste composto com propriedades farmacológicas; O solvente etanol:água (1:1, v/v) e a proporção sólido:líquido de 1:20 (m/v) mostraram-se adequados para a extração de vitexina, corroborando com estudos anteriores que destacam a eficácia de misturas hidroetanólicas para flavonoides C-glicosilados; O perfil cinético obtido indica que tempos de extração superiores a 2 horas não promovem ganhos significativos no rendimento, sugerindo que, para fins práticos, o processo pode ser conduzido por 2 horas para maximizar a eficiência e reduzir o consumo de energia e tempo de operação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, a CAPES e o CNPq, e também ao Núcleo de pesquisa em Processos Biotecnológicos (NUCBio) e à UFU.

NOMENCLATURA

C: Concentração de vitexina	$[mg/g]$
m: Massa da amostra	[g]
t: Tempo de extração	$[h]$
V: Volume de solvente	$[mL]$

REFERÊNCIAS

BORGHI, S. M.; CARVALHO, T. T.; STAURENGO-FERRARI, L.; HOHMANN, M. S. N.; PING-FILHO, P.; CASAGRANDE, R.; VERRI JUNIOR, W. A. Vitexin inhibits inflammatory pain in mice by targeting TRPV1, oxidative stress, and cytokines. Journal of Natural Products, v. 76, n. 6, p. 1141–1149, 2013.

DHAWAN, K.; DHAWAN, S.; SHARMA, A. *Passiflora*: a review update. Journal of Ethnopharmacology, v. 94, n. 1, p. 1–23, 2004.

FOUDAH, A. I.; ALAM, P.; KAMAL, Y. T.; ALQASOUMI, S. I.; ALQARNI, M. H.; ROSS, S. A.; YUSUFOGLU, H. S. Development and validation of a high-performance thin-layer chromatographic method for the quantitative analysis of vitexin in *Passiflora foetida* herbal formulations. Saudi Pharmaceutical Journal, v. 27, n. 8, p. 1157–1163, 2019.

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*. 2014. 189 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

ICH. Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1). Geneva: International Conference on Harmonisation, 2005.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Produção Agrícola Municipal (PAM) 2024. Rio de Janeiro: IBGE, 2024. Disponível em: https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas. Acesso em: 3 set. 2026.

LIU, Z.; WANG, L.; LI, W.; HUANG, Y.; XU, Z. C. Determination of orientin and vitexin in Trollius chinensis preparation by HPLC. Zhongguo Zhong Yao Za Zhi, v. 29, n. 11, p. 1049–1051, 2004.

PATEL, S. S.; SONI, H.; MISHRA, K.; SINGHAI, A. K. Recent updates on the genus *Passiflora*: A review. International Journal of Research in Phytochemistry and Pharmacology, v. 1, n. 1, p. 1–16, 2011.

RAMALHÃO, V. G. S. Desenvolvimento de metodologias sustentáveis e biomiméticas para extração dos compostos polifenólicos de *Passiflora edulis* Sims. 2022. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2022.

SEPÚLVEDA, P.; COSTA, G. M.; ARAGÓN, D. M.; RAMOS, F.; CASTELLANOS, L. Analysis of vitexin in aqueous extracts and commercial products of Andean *Passiflora* species by UHPLC-DAD. Journal of Applied Pharmaceutical Science, v. 8, n. 9, p. 81–86, 2018.

SILVEIRA, M. M.; DORNELES, K. R.; CARDOSO, V. L.; OLIVEIRA, T. V. Adaptação de métodos de cromatografia líquida de alta eficiência para identificação de vitexina. In: XXVI JORNADA DA ENGENHARIA QUÍMICA E 6ª SEMANA DA PÓS-GRADUAÇÃO DA ENGENHARIA QUÍMICA, 2025, Uberlândia. Anais [...]. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2025. p. 1–5.

WANG, C. H.; WANG, Y. X.; LIU, H. J. Validation and application by HPLC for simultaneous determination of vitexin-2′-O-glucoside, vitexin-2′-O-rhamnoside, rutin, vitexin, and hyperoside. Journal of Pharmaceutical Analysis, v. 1, n. 4, p. 291–296, 2011.

ZAFARI, S.; SHARIFI, M. Optimization of solvent systems for the extraction of vitexin as the major bioactive flavonoid in Prosopis farcta. American Journal of Plant Sciences, v. 11, n. 5, p. 595–603, 2020.

EXTRAÇÃO DE CLOROFILA DE FOLHAS DE MARACUJÁ

[1]Matheus M. Da Silveira, [2]Erik N. Barbosa, [2]Iuri F. Veiga, [3]Vicelma L. Cardoso e [3]Thamayne V. de Oliveira

[1] Discente do curso de doutorado em Engenharia Química;
[2] Discente do curso de graduação em Engenharia Química;
[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: mat.martins.sil.28@ufu.br

RESUMO. O aproveitamento de biomassas vegetais como fonte de pigmentos naturais tem despertado grande interesse devido ao potencial bioativo e à substituição de corantes sintéticos nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. Este trabalho avaliou a cinética de extração sólido-líquido de clorofila a e clorofila b a partir de folhas de cinco espécies de maracujazeiro, *P. cincinnata* (PC), *P. edulis* (PE), *P. foetida* (PF), *P. mucronata* (PM) e *P. setacea* (PS). As extrações foram realizadas sob agitação magnética constante a 25 °C utilizando acetona como solvente orgânico, com coletas entre 15 e 360 minutos. A quantificação foi realizada através de espectrofotometria, a qual indicou comportamento dependente da espécie e do pigmento. PF foi a espécie que apresentou as maiores extrações, atingindo aos 300 min 190,63 mg/L de clorofila a e 231,97 mg/L de clorofila b. Os resultados demonstram o potencial das folhas de *Passiflora* como fonte de corantes naturais e evidenciam a importância da seleção da espécie e do tempo de extração.

Palavras-Chave: *passiflora, corantes, extração cetônica, pigmentos naturais, cinética de extração*.

INTRODUÇÃO

A clorofila é um dos principais pigmentos naturais presentes nas folhas, sendo responsável pela coloração verde característica das plantas e desempenhando papel essencial na fotossíntese. As principais formas encontradas em plantas superiores são as clorofilas a e b. Além de sua função fisiológica, esses pigmentos apresentam propriedades antioxidantes e potencial de aplicação nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética, despertando interesse como fonte de compostos naturais de valor agregado (EBRAHIMI et al., 2023; FERRUZZI; BLAKESLEE, 2023).

As folhas de maracujá (*Passiflora* spp.) podem representar uma fonte alternativa para a obtenção de clorofila, contribuindo para o aproveitamento e a valorização da biomassa vegetal. A extração a partir de folhas secas envolve, inicialmente, etapas de secagem e moagem, seguidas do contato da matéria-prima com o solvente. A acetona é amplamente utilizada para a extração de clorofilas devido à sua elevada capacidade de solubilização desses pigmentos. Estudos demonstram que a acetona pode apresentar elevada eficiência na recuperação de clorofila em diferentes matrizes vegetais, sendo frequentemente utilizada em métodos de extração e determinação espectrofotométrica (EBRAHIMI et al., 2023; KOTEWICZ et al., 2024).

A eficiência da extração depende de fatores como concentração do solvente, temperatura, tempo de contato, tamanho das partículas e relação sólido-líquido. A utilização de folhas previamente secas e trituradas favorece o contato entre a matriz vegetal e a acetona, podendo aumentar a transferência dos pigmentos para o meio extrator. Estudos recentes demonstram que condições de temperatura e tempo podem influenciar significativamente a recuperação de clorofilas, sendo necessário controlar esses parâmetros para evitar a degradação dos pigmentos (MORADI et al., 2023). Além disso, a utilização de acetona aquosa, como acetona 80–90%, também é descrita na literatura como uma alternativa eficiente para a extração de clorofilas de tecidos vegetais.

A recuperação da clorofila apresenta importância devido às suas propriedades bioativas e às diversas possibilidades de utilização. Os pigmentos clorofilianos apresentam potencial antioxidante, anti-inflamatório e outras atividades biológicas, além de poderem ser empregados como corantes naturais e ingredientes funcionais. Na indústria de alimentos, a utilização de pigmentos naturais tem recebido atenção devido à crescente demanda por produtos com menor utilização de corantes sintéticos. Entretanto, a clorofila apresenta sensibilidade a fatores como luz, temperatura, oxigênio e pH, que podem promover sua degradação e alterar a intensidade da coloração (EBRAHIMI et al., 2023; FERRUZZI; BLAKESLEE, 2023).

Nesse contexto, a obtenção de clorofila a partir de folhas de maracujá, utilizando acetona como solvente,

pode contribuir para estratégias de aproveitamento integral da biomassa vegetal e desenvolvimento de processos destinados à recuperação de compostos de alto valor agregado (EBRAHIMI et al., 2023; KOTEWICZ et al., 2024). Até o presente momento não há relatos na literatura para extração de clorofila de folhas de maracujá, somente de seus compostos bioativos como a vitexina (DHAWAN; DHAWAN; SHARMA; 2004). Portanto, o presente trabalho buscou avaliar a cinética do processo de extração de clorofila a partir de folhas secas de maracujá utilizando acetona como solvente.

METODOLOGIA

Utilizou-se neste trabalho Acetona PA da marca Synth e o espectofotometro Genesys 180 UV-Vis da marca Thermoscientific.

Para este estudo foram utilizadas 5 espécies de maracujá da região *P. cincinnata* (PC), *P. edulis* (PE), *P. foetida* (PF), *P. mucronata* (PM) *e P. setacea* (PS). As folhas foram colhidas, lavadas, secadas e trituradas para a extração.

A extração sólido-líquido a partir das folhas de maracujá foi conduzida sob agitação magnética constante a 500 rpm e temperatura controlada de 25 °C, utilizando acetona como solvente na razão sólido-líquido de 1:50 (g/mL), sendo a cinética avaliada nos pontos de 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 240, 300 e 360 minutos. Posteriomente, os extratos foram purificados por filtração em filtro de papel de 2 µm e analizados por espectrofotometria através das Equações 1 e 2 estipulados por Lichtenthaler(2001).

$$C_a\ (mg/L) = 11{,}24 * A_{661{,}6} - 2{,}04 * A_{644{,}8} \quad (1)$$

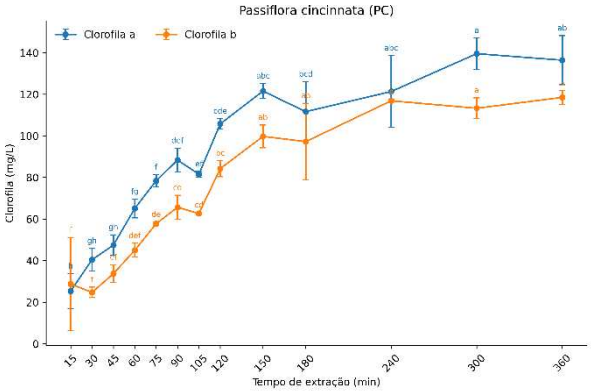
$$C_b\ (mg/L) = 20{,}13 * A_{644{,}8} - 4{,}19 * A_{661{,}6} \quad (2)$$

Foi empregado o teste de Tuckey com grau de significância de 0,05 para análise estatística pelo software Origin.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

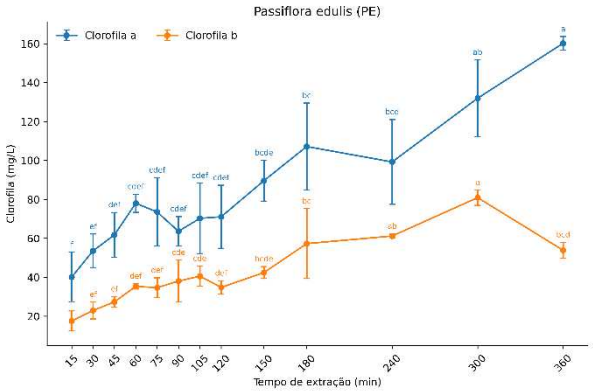
A cinética de extração de clorofila a e clorofila b a partir de diferentes amostras de folhas de maracujazeiro (*Passiflora* spp., identificadas como PC, PE, PF, PM e PS) ao longo de 360 minutos evidenciou comportamentos distintos quanto ao rendimento e ao tempo de estabilização do processo extrativo. Esses resultados podem ser observados nas Figuras 1 a 5.

Figura 1 - Teor de clorofila a e b extraidos de PC em diferentes tempos de extração.



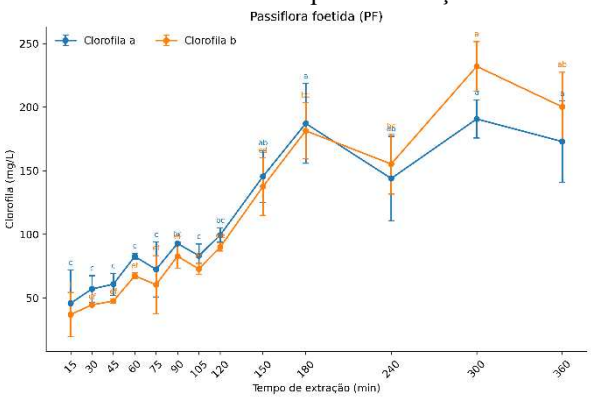
Legenda: Letras minúsculas são oriundas do teste de tuckey (p < 0,05).
(p < 0,05).
Fonte: o autor (2026).

Figura 2 - Teor de clorofila a e b extraidos de PE em diferentes tempos de extração.



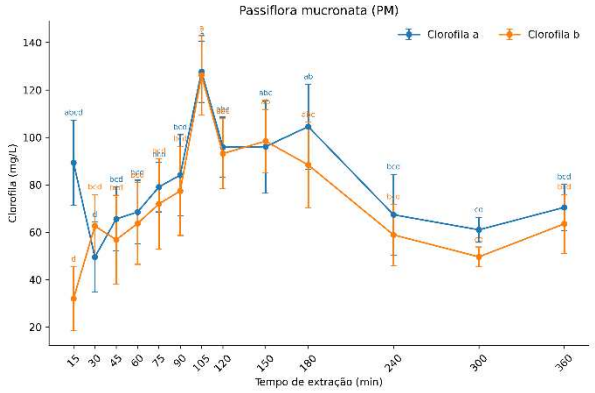
Legenda: Letras minúsculas são oriundas do teste de tuckey (p < 0,05).
Fonte: o autor (2026).

Figura 3 - Teor de clorofila a e b extraidos de PF em diferentes tempos de extração.



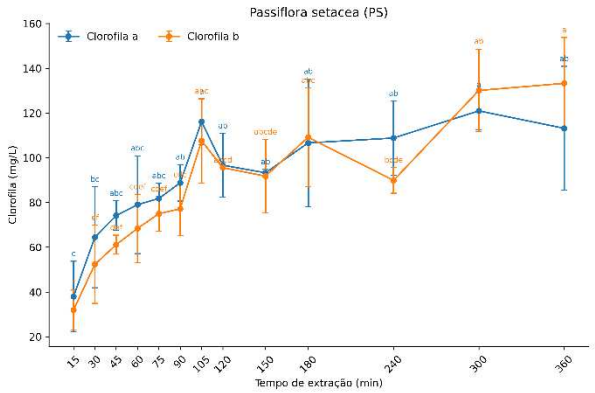
Legenda: Letras minúsculas são oriundas do teste de tuckey (p < 0,05).
Fonte: o autor (2026).

Figura 4 - Teor de clorofila a e b extraidos de PM em diferentes tempos de extração.



Legenda: Letras minúsculas são oriundas do teste de tuckey (p < 0,05).
Fonte: o autor (2026).

Figura 5 - Teor de clorofila a e b extraidos de PS em diferentes tempos de extração.



Legenda: Letras minúsculas são oriundas do teste de tuckey (p < 0,05).
Fonte: o autor (2026).

De maneira geral, a recuperação dos pigmentos foi influenciada pelo tempo de contato com o solvente, com comportamento dependente da espécie avaliada. Nos casos em que se observou aumento progressivo da concentração, esse perfil é compatível com processos de extração sólido-líquido, nos quais a solubilização inicial é seguida por mecanismos de transferência de massa mais lentos (MORADI et al., 2023). A eficiência observada na recuperação dessas moléculas decorre da afinidade termodinâmica da cadeia apolar de fitol e do anel tetrapirrólico da clorofila com solventes orgânicos polares, os quais atuam desestabilizando as membranas tilacoides e favorecendo a dissociação dos pigmentos dos complexos proteicos antena (EBRAHIMI et al., 2023; KOTEWICZ et al., 2024).

Para a espécie PC (Figura 1), observa-se um aumento progressivo de ambos os pigmentos, com os maiores valores nos tempos finais, enquanto PE (Figura 2) apresentou aumento de clorofila a até 360 min (160,17 mg/L) e máximo de clorofila b aos 300 min (80,91 mg/L), seguido de redução significativa. O teste de Tuckey evidenciou que a partir de 150 min as extrações de ambas clorofilas não tem diferença significativa para o PC. Com relação ao PE, a clorofila a estabiliza em 240 min e a clorofila b em 300 min. A espécie PF (Figura 3) apresentou as maiores concentrações entre as matrizes avaliadas, atingindo aos 300 min 190,63 mg/L de clorofila a e 231,97 mg/L de clorofila b. Para essa espécie, os maiores valores de clorofila a ocorreram a partir de 180 min, enquanto a recuperação de clorofila b foi favorecida pelos tempos mais prolongados, no teste de Tuckey indica 300 min para clorofila a e 240 min para a clorofila b.

A espécie PM (Figura 4) apresentou comportamento distinto, com máximo de ambos os pigmentos aos 105 min (127,69 mg/L de clorofila a e 126,23 mg/L de clorofila b), seguido de redução nos tempos posteriores, o teste de Tuckey indica que entre 105 e 180 min são estatisticamente iguais com a letra a. Para a espécie PS (Figura 5), a clorofila a atingiu 116,12 mg/L já aos 105 min, valor estatisticamente semelhante aos obtidos nos tempos subsequentes, enquanto a clorofila b apresentou tendência de aumento até os tempos finais, atingindo 133,29 mg/L aos 360 min. O teste de Tuckey apresenta a letra a em 45 min para a clorofila a e 105 min para a clorofila b. Assim, PF destacou-se pela maior recuperação absoluta de pigmentos, enquanto PM e PS evidenciaram que, dependendo da espécie e do pigmento considerado, tempos menores de extração podem ser suficientes para alcançar concentrações elevadas.

CONCLUSÃO

A extração sólido-líquido com acetona a 25 °C permitiu a recuperação de clorofilas a e b das folhas das diferentes espécies de *Passiflora*, com comportamento dependente da espécie, do pigmento e do tempo de extração. *Passiflora foetida* (PF) apresentou as maiores concentrações entre as matrizes avaliadas, atingindo aos 300 min 190,63 mg/L de clorofila a e 231,97 mg/L de clorofila b.

Entretanto, tempos menores também se mostraram relevantes para algumas espécies. Em *P. mucronata* (PM), as maiores concentrações de ambos os pigmentos foram obtidas aos 105 min, enquanto *P. setacea* (PS) apresentou elevada recuperação de clorofila a nesse mesmo tempo, sem diferença significativa em relação aos maiores valores obtidos posteriormente. Esses resultados evidenciam o potencial das folhas de *Passiflora* como fonte de pigmentos naturais e indicam que a definição do tempo de extração deve considerar a espécie e o pigmento de interesse.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, a CAPES e o CNPq, e também ao Núcleo de pesquisa em Processos Biotecnológicos (NUCBIO).

NOMENCLATURA

PC *Passiflora cincinnata*

PE *Passiflora edulis*

PF *Passiflora foetida*

PM *Passiflora mucronata*

PS *Passiflora setacea*

REFERÊNCIAS

DHAWAN, K.; DHAWAN, S.; SHARMA A. Passiflora: a review update. Journal of Ethnopharmacology v. 94, p. 1–23, 2004

EBRAHIMI, P. et al. Extraction of chlorophylls from different plant tissues: Optimization and stability assessment. *Journal of Applied Phycology / Food Chemistry*, 2023.

FERRUZZI, M. G.; BLAKESLEE, J. Digestion, absorption, and cancer preventative activity of dietary chlorophyll derivatives. *Nutrition Research*, v. 27, n. 1, p. 1-12, 2007 (cit. 2023).

KOTEWICZ, K.; TANG, S.; EDMAN, L.; WANG, E. Mild and efficient extraction of fluorescent chlorophyll a from spinach leaves for application as the sustainable emitter in light-emitting electrochemical cells. *Advanced Optical Materials / Green Chemistry*, v. 11, n. 5, 2024.

LICHTENTHALER, H. K.; BUSCHMANN, C. Chlorophylls and Carotenoids: Measurement and Characterization by UV-VIS Spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, v. 1, n. 1, p. F4.3.1–F4.3.8, 2001.

MORADI, S. et al. Kinetic and thermodynamic study of solid-liquid extraction of photosynthetic pigments from plant matrices. *Industrial Crops and Products*, 2023.

INFLUÊNCIA DO pH, TEMPERATURA E ATIVIDADE INICIAL NA EFICIÊNCIA DE IMOBILIZAÇÃO DE FOSFATASES ÁCIDAS POR *Trichoderma harzianum*

[2]Adriano A. F. Rosa, [1*]Jussara Maria M. de A. Afonso, [2]Alex G. Borring, [2]Miguel S.A. Lintz, [1]Julia C. Marroques, [2]Paula G. Albino e [3]Miriam Maria de Resende

[1] Discentes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).
[2] Discentes do curso de graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).
[3] Professora da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (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: jussara.martins@ufu.br

RESUMO. As fosfatases ácidas apresentam potencial biotecnológico na mobilização e disponibilização de fósforo no solo, enquanto sua imobilização aumenta a estabilidade e facilita a reutilização do biocatalisador. Avaliou-se a influência do pH, da temperatura e da atividade enzimática inicial sobre a eficiência de imobilização da fosfatase ácida produzida por Trichoderma harzianum por fermentação em estado sólido, utilizando Duolite® A-568 como suporte. Foi empregado um Delineamento Composto Central, com 17 ensaios, tendo a eficiência de imobilização como resposta. Os dados foram ajustados a modelo polinomial de segunda ordem e analisados por ANOVA. O modelo apresentou excelente ajuste (R^2 = 0,9983), sendo o pH a variável de maior influência, seguido pela temperatura. A interação entre pH e temperatura foi significativa. As superfícies de resposta indicaram elevada eficiência em pH entre 4,0 e 6,0 e temperaturas de 30 a 45 °C, alcançando aproximadamente 98% nas condições otimizadas.

Palavras-Chave: biocatálise, adsorção, planejamento experimental, superfície de resposta, fermentação sólida.

INTRODUÇÃO

As fosfatases ácidas são enzimas hidrolíticas do grupo das fosfatases, capazes de catalisar a hidrólise de fosfatos monoésteres, contribuindo para a liberação de fósforo em formas disponíveis para a assimilação pelos organismos. E podem desempenhar um papel relevante nos processos de mobilização do fósforo no solo, que está presente em formas pouco acessíveis às plantas e é um nutriente essencial para o desenvolvimento vegetal (Costa *et al*., 2024; Behera *et al*., 2014). Dentre os microrganismos capazes de produzir fosfatases ácidas, destacam-se os fungos do gênero *Trichoderma*, especialmente *Trichoderma harzianum*, que apresenta potencial para a produção dessas enzimas. A produção de fosfatases ácidas por *T. harzianum* pode ser realizada por fermentação em estado sólido, utilizando substratos sólidos como fonte de nutrientes e suporte ao crescimento do microrganismo (Mitchell *et al*., 2006). Nesse contexto, a utilização desse fungo na produção de fosfatases ácidas apresenta potencial para a obtenção de biocatalisadores de interesse em processos biotecnológicos.

Entretanto, apesar da viabilidade de aplicação das fosfatases ácidas, sua utilização na forma livre apresenta limitações relacionadas à estabilidade, à recuperação do biocatalisador, aos custos de produção e de purificação e à perda de atividade durante o processo (Souza *et al*., 2017). Nesse cenário, a imobilização enzimática surge como uma estratégia de interesse, pois pode aumentar a estabilidade do biocatalisador, facilitar sua separação do meio reacional e permitir sua reutilização. Todavia, o desempenho do processo de imobilização depende das condições experimentais empregadas, destacando-se o pH, a temperatura e a atividade enzimática inicial. O pH pode alterar a ionização da enzima e dos grupos funcionais do suporte, influenciando as interações de imobilização, enquanto a temperatura afeta a mobilidade molecular e a cinética dessas interações. Por fim, a atividade enzimática inicial representa a capacidade catalítica da preparação enzimática empregada, não correspondendo diretamente à massa de enzima presente na amostra, e pode influenciar a atividade do biocatalisador obtido após a imobilização (Souza *et al*., 2017; Afonso *et al*., 2025).

Para avaliar a influência conjunta dessas variáveis, o Delineamento Composto Central (CCD) é uma ferramenta de planejamento experimental amplamente utilizada em estudos de otimização. Esse delineamento permite analisar os efeitos lineares, quadráticos e de interação das variáveis independentes sobre a variável resposta, possibilitando a construção de modelos matemáticos e a identificação de condições experimentais mais favoráveis ao processo. No contexto da imobilização enzimática, o CCD permite avaliar simultaneamente os efeitos do pH, da temperatura e da atividade enzimática inicial sobre a atividade da enzima imobilizada (Box; Hunter; Hunter, 2005).

Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do pH, da temperatura e da atividade enzimática inicial sobre a imobilização da fosfatase ácida produzida por *Trichoderma harzianum* por fermentação em estado sólido, utilizando a resina de troca iônica Duolite® A-568 como suporte. Para análise

das variáveis, foi aplicado o modelo de Delineamento Composto Central, visando avaliar os efeitos individuais e combinados das variáveis estudadas sobre a atividade da enzima imobilizada, bem como identificar condições experimentais favoráveis à obtenção de um biocatalisador com elevada atividade enzimática.

METODOLOGIA

Microrganismos e fermentação em estado sólido

O fungo *Trichoderma harzianum* utilizado neste estudo pertence à coleção de microrganismos do Laboratório NUCBIO da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Brasil, e foi preservado conforme o método descrito por Castellani (1967). Para a ativação, as culturas preservadas foram transferidas para placas de Petri contendo meio Potato Dextrose Agar (PDA), visando à reativação e ao desenvolvimento de conídios.

O inóculo foi preparado por meio da lavagem da superfície das placas de Petri com 20 mL de água destilada estéril ajustada a pH 5,0, com HCl a 1 M. A suspensão obtida foi padronizada para uma concentração de $3,0 \times 10^8$ conídios mL^{-1} e utilizada como inóculo para a produção do complexo enzimático. A fermentação em estado sólido (FES) foi conduzida em frascos Erlenmeyer de 500 mL contendo 100 g de milheto esterilizado e 50 mL da suspensão de conídios. Os frascos foram incubados a 24 °C em incubadora do tipo BOD. O processo fermentativo foi monitorado por meio de frascos sacrificiais, com análises realizadas nos diferentes tempos de amostragem. Ensaios controle foram conduzidos nas mesmas condições, porém sem a inoculação de *T. harzianum*.

Obtenção do extrato enzimático para imobilização

Ao final da fermentação em estado sólido, foram adicionados 100 mL de solução extratora constituída por Tween 80 a 1% (v/v) em água destilada, ajustada a pH 4,0. O meio sólido fermentado foi submetido à agitação manual com auxílio de um bastão de vidro durante 15 min e, posteriormente, filtrado para obtenção do extrato enzimático bruto.

O extrato enzimático bruto foi então centrifugado a 3000 rpm por 15 min e, posteriormente, filtrado a vácuo utilizando papel de filtro quantitativo (Unifil C40, faixa branca, diâmetro de 11 cm, filtração média), visando à remoção das partículas sólidas remanescentes. O extrato obtido foi utilizado como solução enzimática nos ensaios de imobilização.

O pH do extrato foi determinado utilizando-se um pHmetro de bancada previamente calibrado (Gehaka, Brasil).

Pré-tratamento da resina

A resina de troca iônica Duolite® A-568 (Dow Chemical Company) foi utilizada como suporte para a imobilização da fosfatase ácida. Antes da utilização, a resina foi submetida a um tratamento de ativação conforme as recomendações do fabricante. Inicialmente, a resina foi tratada com solução de ácido clorídrico (HCl) 1 M, na proporção de 10 (dez) volumes de solução para 1 (um) volume de resina, durante 30 min, sob agitação de 50 rpm em incubadora rotatória. Posteriormente, a resina foi tratada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 M nas mesmas condições experimentais. Entre os tratamentos, a resina foi lavada com água destilada. Ao final, foi filtrada a vácuo por 15 min e seca à temperatura ambiente.

Determinação da atividade da fosfatase ácida

A atividade da fosfatase ácida foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Leitão *et al.* (2010), utilizando o p-nitrofenil fosfato dissódico hexahidratado (p-NPP) como substrato. A mistura reacional foi constituída por 50 µL de extrato enzimático, 100 µL de solução de p-NPP (5 mM) e 350 µL de tampão acetato de sódio (50 mM, pH 5,0). A reação foi conduzida a 45 °C por 15 min e interrompida com a adição de 1000 µL de NaOH (0,1 M).

A quantidade de p-nitrofenol (p-NP) liberada foi determinada espectrofotometricamente a 405 nm. Uma unidade de atividade enzimática (U) foi definida como a quantidade de enzima necessária para liberar 1 µmol de p-nitrofenol por minuto, nas condições estabelecidas para o ensaio.

Para determinar a atividade da enzima imobilizada, uma massa conhecida do suporte contendo a enzima imobilizada foi adicionada ao meio reacional. A atividade foi expressa em $U.g^{-1}$ de suporte e calculada com base na quantidade de p-nitrofenol formada durante o período de reação.

Imobilização da fosfatase ácida

A imobilização da fosfatase ácida foi realizada por adsorção sobre a resina de troca iônica Duolite® A-568. Para cada ensaio, 0,5 g de resina foram adicionados a 5 mL de solução de imobilização, constituída por 3 mL de extrato enzimático bruto e 2 mL de tampão acetato de sódio (50 mM). A mistura foi mantida sob agitação orbital a 100 rpm por 1 h. Após o período de imobilização, a resina foi separada do meio e utilizada para determinar a atividade enzimática do derivado imobilizado.

Delineamento experimental

Foi empregado um Delineamento Composto Central (DCC) para avaliar os efeitos de três variáveis independentes sobre o processo de imobilização da fosfatase ácida: pH, temperatura e atividade enzimática inicial. As variáveis foram avaliadas em cinco níveis codificados ($-\alpha$, -1, 0, $+1$ e $+\alpha$), correspondentes aos valores de pH de 2,99, 4,0, 5,5, 7,0 e 8,02; temperaturas de 18,18, 25,0, 35,0, 45,0 e 51,81 °C; e atividades enzimáticas iniciais de 1,10, 2,21, 2,70, 3,56 e 4,50 U,

respectivamente.

O delineamento experimental consistiu em 17 ensaios, incluindo oito pontos fatoriais, seis pontos axiais e três repetições no ponto central. Os níveis experimentais foram estabelecidos com base em estudos preliminares e em dados disponíveis na literatura.

A eficiência de imobilização (%) foi utilizada como variável de resposta para avaliar o desempenho do processo. Os ensaios e as análises estatísticas foram realizados considerando-se os valores codificados e os reais das variáveis independentes.

Cálculo da eficiência de imobilização

A eficiência de imobilização (EI) foi calculada como a razão entre a atividade observada da enzima imobilizada e a quantidade de enzima efetivamente adsorvida ao suporte, estimada pela diferença entre a atividade inicial da enzima e a atividade residual no sobrenadante após a imobilização, conforme a Equação (1).

$$EI(\%) = \frac{Atividade\ observada\ da\ enzima\ imobilizada}{Atividade\ inicial\ da\ enzima\ livre - Atividade\ residual\ no\ sobrenadante} \quad (1)$$

Em que: Atividade observada da enzima imobilizada corresponde à atividade determinada experimentalmente para o biocatalisador imobilizado ($U.g^{-1}$);

Atividade inicial da enzima livre corresponde à atividade da solução enzimática utilizada no processo de imobilização;

Atividade residual no sobrenadante corresponde à atividade remanescente após a etapa de imobilização.

Análise estatística

Os dados experimentais obtidos por meio do Delineamento Composto Central (DCC) foram ajustados a um modelo polinomial de segunda ordem por meio de análise de regressão múltipla. Inicialmente, foi realizada a estimativa dos coeficientes do modelo, sendo considerados significativos os termos com $p < 0,05$. Os coeficientes que apresentaram $p > 0,05$ foram eliminados do modelo, e, posteriormente, foi realizada a análise de variância (ANOVA) do modelo final, a fim de avaliar sua significância estatística e adequação aos dados experimentais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados experimentais obtidos por meio do Delineamento Composto Central (DCC) foram ajustados a um modelo polinomial de segunda ordem por meio de análise de regressão múltipla. A relação entre a eficiência de imobilização e as variáveis independentes foi descrita pela seguinte equação quadrática, expressa em termos das variáveis codificadas:

$$EI(\%) = 97,8555 - 9,1016X_1 - 12,0731X_1^2 + 6,1745X_2 - 8,0790X_2^2 + 1,5344X_3 - 2,2917X_3^2 - 2,3362X_1X_2 \quad (2)$$

Em que X_1, X_2 e X_3 correspondem ao pH, à temperatura e à atividade enzimática inicial, respectivamente.

Os coeficientes de regressão indicaram que a eficiência de imobilização foi influenciada predominantemente pelo pH. Os efeitos lineares e quadráticos negativos associados a essa variável demonstram que o aumento do pH promoveu redução progressiva da eficiência de imobilização dentro da região experimental investigada. A temperatura apresentou efeito linear positivo e efeito quadrático negativo, indicando a existência de uma condição ótima capaz de maximizar a retenção da enzima na superfície da resina. Da mesma forma, o efeito quadrático significativo da atividade enzimática inicial evidencia que o aumento da carga enzimática favoreceu a eficiência de imobilização apenas até um valor ótimo, a partir do qual a resposta tendeu à estabilização. Além disso, a interação significativa entre pH e temperatura indica que a influência da temperatura sobre a eficiência de imobilização depende das condições de pH adotadas no processo de adsorção.

A adequação do modelo ajustado foi avaliada por meio da análise de variância (ANOVA), cujos resultados são apresentados na Tabela 1. O modelo quadrático apresentou excelente ajuste aos dados experimentais, com coeficiente de determinação (R^2 = 0,9983) e coeficiente de determinação ajustado (R^2aj = 0,9971), indicando que mais de 99% da variação observada na eficiência de imobilização foi explicada pela equação proposta.

Tabela 1 – Análise de variância (ANOVA) do modelo quadrático ajustado para a eficiência de imobilização da fosfatase ácida na resina Duolite® A-568.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F	p
pH (L)	1127,482	1	1127,482	1766,36	< 0,0001
pH (Q)	1494,369	1	1494,369	2341,14	< 0,0001
Temperatura (L)	520,585	1	520,585	815,57	< 0,0001
Temperatura (Q)	678,409	1	678,409	1062,83	< 0,0001
Atividade enzimática inicial (L)	49,168	1	49,168	77,03	0,00001
Atividade enzimática inicial (Q)	252,925	1	252,925	396,24	< 0,0001
pH × Temperatura	43,665	1	43,665	68,41	0,00017
Erro residual	5,745	9	0,638		
Total	3456,981	16			

L: efeito linear; Q: efeito quadrático.
Fonte: o autor (2026).

A análise de variância confirmou a adequação do modelo quadrático para descrever a eficiência de imobilização durante o processo de adsorção da fosfatase ácida na resina Duolite® A-568. Todos os coeficientes de regressão mantidos no modelo apresentaram efeito estatisticamente significativo ($p < 0,05$), demonstrando que as variáveis avaliadas exerceram influência significativa sobre a resposta estudada.

Entre os fatores investigados, o efeito quadrático do pH apresentou o maior valor de F (2341,14), seguido pelo efeito linear do pH (F = 1766,36), pelo efeito quadrático da temperatura (F = 1062,83) e pelo efeito linear da temperatura (F = 815,57). Esses resultados evidenciam que o pH foi a variável de maior influência sobre a eficiência de imobilização, seguido da temperatura, reforçando que ambas desempenham papel determinante na adsorção da enzima sobre a resina.

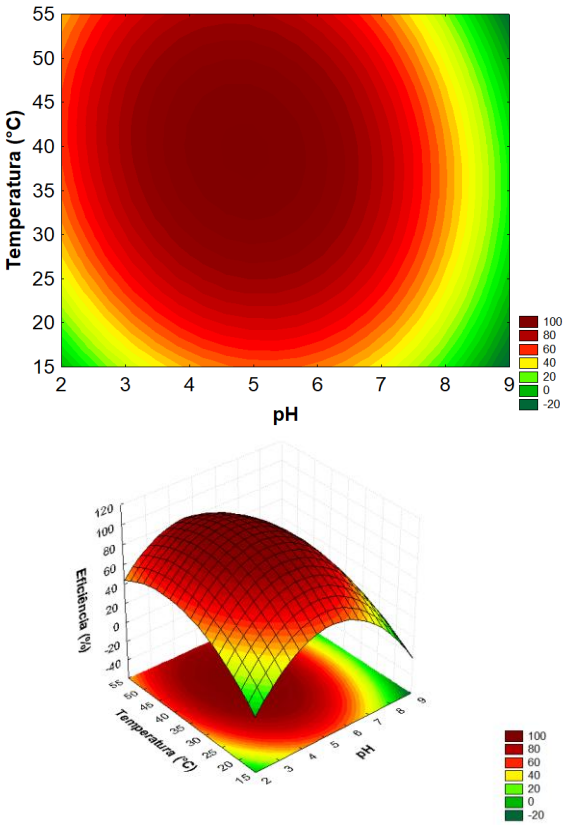
Embora os efeitos associados à atividade enzimática inicial tenham apresentado menor magnitude em comparação aos do pH e da temperatura, tanto os termos lineares (F = 77,03) quanto quadrático (F = 396,24) foram estatisticamente significativos, indicando que a quantidade de enzima disponível também contribuiu para a eficiência de imobilização. Além disso, foi observada interação significativa entre pH e temperatura (F = 68,41; p = 0,00017), demonstrando que o efeito da temperatura depende das condições de pH empregadas durante o processo de adsorção.

A predominância do pH está diretamente relacionada ao mecanismo de adsorção da resina Duolite® A-568, um trocador aniônico fraco cuja imobilização ocorre principalmente por interações eletrostáticas entre regiões carregadas negativamente da superfície da enzima e os grupos funcionais amina terciária carregados positivamente presentes no suporte. Em condições levemente ácidas, essas interações tornam-se mais favoráveis, promovendo maior retenção da enzima na superfície da resina e reduzindo possíveis perdas por dessorção durante a imobilização.

A existência de uma temperatura ótima sugere que condições térmicas moderadas favoreceram a difusão molecular e a cinética de adsorção, aumentando o contato entre a enzima e o suporte sem comprometer sua integridade estrutural. Dessa forma, uma fração maior das moléculas enzimáticas permaneceu adsorvida e cataliticamente ativa após o processo de imobilização. Comportamento semelhante tem sido descrito para enzimas imobilizadas em resinas de troca iônica, nas quais o pH e a temperatura atuam conjuntamente na determinação da eficiência de adsorção e da retenção da enzima no suporte (Sheldon e Van Pelt, 2013; Cabral *et al*., 2017; Guisan *et al*., 2022).

De forma geral, os resultados obtidos demonstram que a eficiência de imobilização foi significativamente influenciada pelas variáveis avaliadas, confirmando a adequação da Metodologia de Superfície de Resposta para a otimização do processo de adsorção da fosfatase ácida na resina Duolite® A-568. A influência conjunta dos fatores experimentais é apresentada por meio das superfícies de resposta e dos respectivos gráficos de contorno nas Figuras 1 a 3.

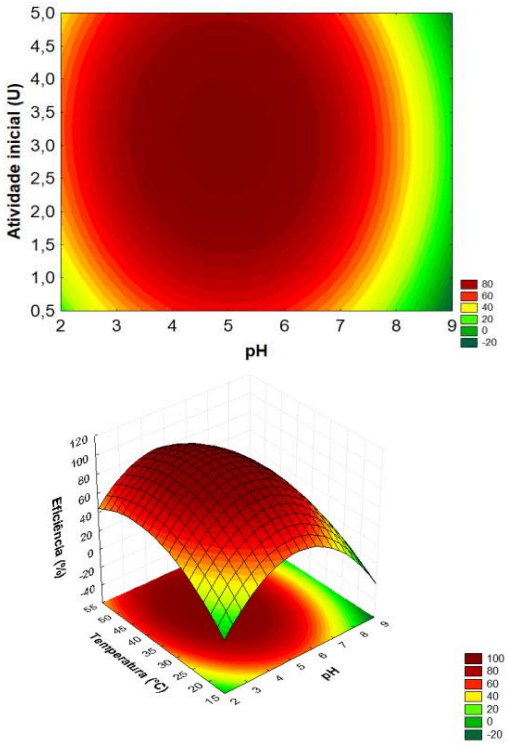
Figura 1 – Superfície de resposta (A) e gráfico de contorno (B) para a eficiência de imobilização da fosfatase ácida em função do pH e da temperatura.



Fonte: o autor (2026).

A Figura 1 demonstra que as maiores eficiências de imobilização foram obtidas em condições de pH entre aproximadamente 3,5 e 6,5 e temperaturas entre 25 e 50 °C. A região de maior eficiência concentrou-se aproximadamente entre pH 4,0 e 6,0 e temperaturas de 30 a 45 °C. À medida que o pH aumentou, observou-se redução progressiva da eficiência de imobilização. Embora a temperatura também tenha influenciado a resposta, seu efeito apresentou menor magnitude em comparação ao pH, conforme observado na análise de variância.

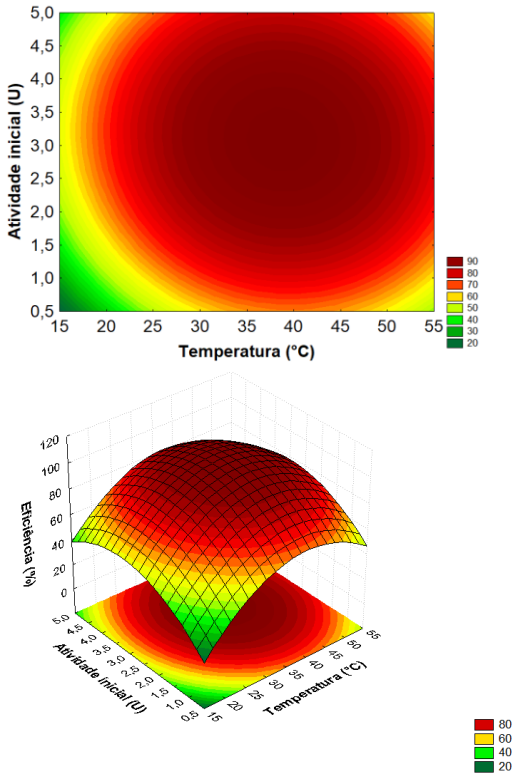
Figura 2. Superfície de resposta (A) e gráfico de contorno (B) para a eficiência de imobilização da fosfatase ácida em função do pH e da atividade enzimática inicial.



Fonte: o autor (2026).

Os efeitos combinados do pH e da atividade enzimática inicial são apresentados na Figura 2. Elevadas eficiências de imobilização foram mantidas em uma ampla faixa de atividades enzimáticas iniciais, aproximadamente entre 1,5 e 4,5 U, principalmente em condições de pH entre 3,5 e 6,5. A região de maior eficiência concentrou-se aproximadamente entre pH 4,0 e 6,0 e atividades enzimáticas iniciais de 2,0 a 4,0 U, demonstrando que a capacidade adsortiva da resina foi suficiente para reter grande parte das moléculas de enzima disponibilizadas ao sistema. Entretanto, o aumento do pH reduziu a eficiência de imobilização, independentemente da atividade enzimática inicial empregada, indicando que as interações entre a enzima e o suporte exerceram maior influência sobre a retenção da proteína do que o aumento da carga enzimática.

Figura 3. Superfície de resposta (A) e gráfico de contorno (B) para a eficiência de imobilização da fosfatase ácida em função da temperatura e da atividade enzimática inicial.



Fonte: o autor (2026).

A interação entre temperatura e atividade enzimática inicial, apresentada na Figura 3, revelou uma ampla região de elevada eficiência, localizada em temperaturas entre aproximadamente 35 e 50 °C e atividades enzimáticas iniciais entre 2,5 e 4,5 U. Nessa região, a eficiência de imobilização permaneceu próxima ao valor máximo previsto pelo modelo estatístico. Esse comportamento indica que o processo apresenta certa tolerância às variações dessas condições operacionais, o que pode ser favorável à aplicação do processo em diferentes condições de operação.

As superfícies de resposta e os respectivos gráficos de contorno apresentados nas Figuras 1–3 ilustram os efeitos combinados do pH, da temperatura e da atividade enzimática inicial sobre a eficiência de imobilização da fosfatase ácida na resina Duolite® A-568. Diferentemente da resposta observada para a atividade imobilizada, a eficiência de imobilização permaneceu superior a 90% em uma ampla região experimental, evidenciando a elevada eficiência do processo de adsorção frente às variações das condições operacionais avaliadas.

A forte influência do pH observada ao longo do delineamento experimental está diretamente relacionada ao mecanismo de adsorção da resina Duolite® A-568, um trocador aniônico fraco contendo grupos funcionais amina terciária. Alterações no pH modificam o estado de ionização da enzima e do suporte, afetando a afinidade entre ambos e, consequentemente, a retenção da enzima durante o processo de imobilização (Sheldon e van Pelt, 2013; Guisan *et al*., 2022). Em condições de pH mais favoráveis, as interações eletrostáticas entre regiões carregadas da proteína e os grupos funcionais do suporte podem ser favorecidas, resultando em maior retenção da enzima. Comportamento semelhante tem sido descrito para diferentes enzimas imobilizadas em suportes de troca iônica (Cabral *et al*., 2017; Silva *et al*., 2023).

Os trabalhos de Cabral *et al*. (2017) e Silva *et al*. (2023) são particularmente relevantes para a comparação com o presente estudo, uma vez que ambos utilizaram a resina Duolite® A-568 para a imobilização de enzimas distintas. Cabral *et al*. (2017) avaliaram a imobilização de invertase, enquanto Silva *et al*. (2023) estudaram a imobilização de α-amilase. Em contraste, o presente estudo avalia a imobilização de uma fosfatase ácida na mesma resina, utilizando o delineamento composto central para investigar e otimizar as condições do processo. Essa diferença quanto à classe enzimática estudada evidencia a contribuição do presente trabalho para a ampliação das aplicações da resina Duolite® A-568 na imobilização de enzimas. Sheldon e van Pelt (2013) e Guisan *et al*. (2022), por sua vez, fornecem uma perspectiva mais abrangente sobre estratégias de imobilização enzimática e sobre a influência das características do suporte e das condições do processo na eficiência e estabilidade dos biocatalisadores.

De forma geral, a análise das superfícies de resposta demonstra que a fosfatase ácida apresentou elevada afinidade pela resina Duolite® A-568, possibilitando alcançar uma eficiência de imobilização próxima de 98% nas condições otimizadas. Além disso, a ampla região de elevada eficiência identificada nas superfícies de resposta indica que o processo apresenta boa tolerância às variações das condições experimentais avaliadas, reforçando o potencial da resina Duolite® A-568 como suporte para a obtenção de biocatalisadores baseados em fosfatases ácidas, com potencial de aplicação em processos biotecnológicos relacionados à disponibilização de fósforo.

CONCLUSÃO

A imobilização da fosfatase ácida produzida por Trichoderma harzianum na resina de troca iônica Duolite® A-568 demonstrou ser um processo viável e altamente eficiente. Por meio do Delineamento Composto Central (DCC), comprovou-se que o pH é a variável de maior influência no sistema, indicando que a

adsorção é governada predominantemente pelas interações eletrostáticas entre a enzima e o suporte. Condições de pH levemente ácido, associadas a temperaturas intermediárias, propiciaram as maiores taxas de retenção da enzima, atingindo eficiências de imobilização próximas a 98%. O modelo matemático gerado apresentou excelente capacidade preditiva e evidenciou uma ampla região ótima de operação, o que confere elevada robustez ao processo. Dessa forma, conclui-se que o protocolo desenvolvido apresenta alto potencial reprodutivo e que a resina Duolite® A-568 atua como um suporte eficaz na obtenção de biocatalisadores robustos, favorecendo futuras aplicações biotecnológicas focadas na mobilização de fósforo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro e as bolsas concedidas pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). Agradecem também, de maneira especial, ao Programa de Educação Tutorial (PET) da Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) pelo importante apoio e pela estrutura para a realização deste trabalho.

NOMENCLATURA

Lista em ordem alfabética de nomenclatura dos símbolos utilizados no texto, seguidos de seus respectivos nomes e unidades.

EI:	Eficiência de imobilização	[%]
F:	Valor do teste de Fischer na análise de variância (ANOVA)	[-]
p:	Nível de significância (valor-p)	[-]
$p-NP$:	p-nitrofenol	[-]
$p-NPP$:	p-nitrofenil fosfato dissódico hexahidratado	[-]
R^2:	Coeficiente de determinação	[-]
U:	Unidade de atividade enzimática	[μmol.min^{-1}]
X_1:	Variável codificada para o pH	[-]
X_2:	Variável codificada para a temperatura	[-]
X_3:	Variável codificada para a atividade enzimática inicial	[-]

REFERÊNCIAS

AFONSO, J. M. M. A.; LIMA, F. A.; RESENDE, M. M. Acid phosphatase produced by Trichoderma harzianum in solid fermentation using millet. ACS Omega, 10, 30002–30012, 2025. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.4c105.

BEHERA, B. C.; SINGDEVSACHAN, S. K.; MISHRA, R. R.; DUTTA, S. K.; THATOI, H. N. Diversity, mechanism and biotechnology of phosphate solubilising microorganism in mangrove - A review. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 3, 97-110, 2014.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery. 2nd ed. Wiley, 2005.

CABRAL, B. V.; SANTOS, L. D.; FALLEIROS, L. N. S. S.; CARMO, T. S.; FREITAS, F. F.; CARDOSO, S. L.; RESENDE, M. M.; RIBEIRO, E. J. Sucrose hydrolysis by invertase immobilized on Duolite A-568 employing a packed-bed reactor. Chemical Engineering Communications, 204, 1007–1019, 2017. DOI: https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1336089.

CASTELLANI, A. Maintenance and cultivation of the common pathogenic fungi of man in sterile distilled water: further researches. Journal of Tropical Medicine and Hygiene, 70, 181-184, 1967.

COSTA, K. S. de Q.; OLIVEIRA, C. F. de; MELO, M. P.; VAZ, C. F.; MELO, N. C.; MORAES, F. K. C. Fósforo no sistema solo-planta: uma revisão. Observatório de la Economía Latinoamericana, 22, e5361, 2024. DOI: https://doi.org/10.55905/oelv22n6-184.

GUISAN, J. M.; FERNANDEZ-LORENTE, G.; ROCHA-MARTIN, J.; MORENO-GAMERO, D. Enzyme immobilization strategies for the design of robust and efficient biocatalysts. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 35, 100593, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100593.

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, 32, 1121-1128, 2010.

MITCHELL, D. A.; KRIEGER, N.; BEROVIČ, M. Solid-State Fermentation Bioreactors: Fundamentals of Design and Operation. Springer, 2006. DOI: https://doi.org/10.1007/3-540-31286-2.

SHELDON, R. A.; VAN PELT, S. Enzyme immobilization in biocatalysis: Why, what and how. Chemical Society Reviews, 42, 6223–6235, 2013. DOI: https://doi.org/10.1039/C3CS60075K.

SILVA, F. S.; PIO, F. S.; RIBEIRO, E. J.; RESENDE, M. M. Immobilization of alpha-amylase (Termamyl® 2X) in Duolite® A-568 resin. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 49, 102661, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.bcab.2023.102661.

SOUZA, L. T. de A.; VERÍSSIMO, L. A. A.; JOÃO, B. C. P.; SANTORO, M. M.; RESENDE, R. R.; MENDES, A. A. Imobilização enzimática: princípios fundamentais e tipos de suporte. Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria, 4. Editora Blucher, 2017. DOI: https://doi.org/10.5151/9788521211150-15.

INOCULAÇÃO ESTRATÉGICA DE *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* E *LACTOBACILLUS HELVETICUS*: EFEITOS SOBRE A CINÉTICA DOS ÁCIDOS MÁLICO E LÁTICO NA FERMENTAÇÃO DO CAFÉ

[1]Laila Alonso, [1]Larissa S. de Menezes, [1]Mikaela S. Miranda, [1]Lorranne Marins-Gonçalves, [2]Marcela V. C. Machado, [3]Isabella B. Belotto, [4]Líbia D. Santos

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

[1,4] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).
[2 3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Patos de Minas. R. Ver. Chico Filgueira, 33 - Caiçaras, Patos de Minas - MG, 38702-178

e-mail: laila.alonso@ufu.br

RESUMO. A fermentação do café com inoculação de microrganismos apresenta potencial para direcionar transformações metabólicas. Neste estudo, avaliou-se o efeito da inoculação de *Saccharomyces cerevisiae* e *Lactobacillus helveticus* sobre a dinâmica dos ácidos málico e lático durante a fermentação de café arábica. Foram conduzidos 2 tratamentos em biorreatores de 200 L, submetidos à fermentação anaeróbica autoinduzida por 96 h. Os ácidos orgânicos foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência nos tempos de 24, 48, 72 e 96 h. Observou-se redução do ácido málico associada ao aumento do ácido lático. A coinoculação no início do processo promoveu aumento de 144,46% na concentração de ácido lático nas primeiras 24 h, sugerindo antecipação da atividade metabólica. Entretanto, o tratamento sem inoculação apresentou maiores concentrações de ácido lático final, indicando contribuição da microbiota nativa do café. Os resultados demonstram que a coinoculação de *Saccharomyces cerevisiae* e *Lactobacillus helveticus* pode influenciar a cinética dos ácidos orgânicos, embora a microbiota nativa também desempenhe papel relevante durante a fermentação.

Palavras-Chave: coffea arabica, coinoculação, metabólitos, pós colheita, qualidade.

INTRODUÇÃO

O café destaca-se como uma das bebidas mais consumidas mundialmente, apresentando elevada relevância econômica e agrícola, com produção distribuída em mais de 70 países (Hu et al., 2020; Shen et al., 2026; Tolesa e Tolesa, 2024). Além de sua importância econômica, a qualidade do café tem recebido crescente atenção, especialmente em razão da valorização de atributos sensoriais capazes de diferenciar o produto e ampliar sua competitividade no mercado. A qualidade da bebida final é resultado da interação de diversos fatores ao longo da cadeia produtiva. Entre essas etapas, a fermentação destaca-se por exercer papel fundamental na formação e no desenvolvimento de compostos responsáveis por características sensoriais da bebida (Elhalis, 2026; Haile e Kang, 2019; Hu et al., 2020; Neyra-Vergara et al., 2025).

No processo fermentativo embora a microbiota naturalmente presente possa promover transformações importantes, sua composição e dinâmica são difíceis de controlar, podendo resultar em diferenças na eficiência da fermentação e na qualidade sensorial do produto final. Nesse contexto, a utilização de microrganismos selecionados como culturas iniciadoras tem sido estudada como uma estratégia para direcionar a fermentação, aumentar a sua qualidade, uma vez que inoculação de microrganismos selecionados pode proporcionar maior padronização e reprodutibilidade ao processo, permitindo um controle mais preciso das transformações metabólicas e, consequentemente, da formação dos compostos ao longo do processamento (Bressani et al., 2021; de Melo et al., 2015; Elhalis, 2026; Martins et al., 2020; Shen et al., 2026).

Entre os microrganismos empregados com esse propósito, destacam-se as leveduras e as bactérias, particularmente as bactérias do ácido lático (BAL). Das leveduras utilizadas como culturas iniciadoras a *Saccharomyces cerevisiae* destaca-se devido sua resistência, alta atividade fermentativa e tolerância ao

estresse, favorecendo o controle microbiano, a formação e complexidade de compostos aromáticos, potencializando a qualidade da bebida final(da Mota et al., 2020; Martinez et al., 2021).

Assim, em razão dessas características, *S. cerevisiae* tem sido amplamente investigada como cultura iniciadora em processos de fermentação de café, apresentando resultados promissores quanto à melhoria da qualidade da bebida (Aswathi et al., 2024; Ferreira et al., 2024).

As bactérias do ácido lático também vêm se destacando como importantes inóculos em processos fermentativos de alimentos, uma vez que podem atuar de maneira cooperativa com leveduras e contribuir para a formação e transformação de compostos de interesse tecnológico e sensorial. A utilização conjunta desses grupos microbianos já é observada em diferentes produtos fermentados, como cacau, kefir, kombucha, fermento natural e vinho, nos quais as interações entre leveduras e as BAL podem favorecer a atividade fermentativa e a produção de metabólitos de interesse (Cassimiro et al., 2023).

No café, as BAL também apresentam potencial para inibir o crescimento de microrganismos patogênicos, aumentar a biodisponibilidade de compostos fenólicos e melhorar a atividade antioxidante, além de serem capazes de modificar o perfil sensorial dos alimentos e contribuir para a obtenção de características sensoriais desejáveis e diferenciadas (Shen et al., 2026; Yildirim, 2025).

A utilização de leveduras e BAL como culturas iniciadoras em processos de fermentação do tipo SIAF (*Self-Induced Anaerobic Fermentation*) tem apresentado resultados promissores para a melhoria da qualidade do café. Estudos indicam que a inoculação desses microrganismos pode favorecer a formação de atributos sensoriais desejáveis, incluindo maior percepção de doçura na bebida(Cassimiro et al., 2022).

Neste contexto, este estudo teve como objetivo avaliar o efeito da coinoculação de leveduras e bactérias durante a fermentação do café, buscando compreender a influência sobre as transformações metabólicas ocorridas ao longo do processo fermentativo.

METODOLOGIA

Café

Para este estudo, utilizaram-se cafés cereja (*Coffea arabica*, variedade Paraíso), de 2025, cultivados na fazenda São João localizada em Varjão de Minas (MG), com altitude de 1006 m, latitude 18°25′37″S e longitude 46°03′07″O. Os cafés foram colhidos e separados por densidade utilizando apenas os frutos maduros (95,44%) e imaturos (4,56%) nos experimentos.

Fermentação

As fermentações foram conduzidas por 96 horas em biorreatores de PEAD (Polietileno de Alta Densidade) em escala aumentada de 200 L, preenchidos com café até 90% da capacidade útil. Foram realizados 2 tratamento de fermentação anaeróbica induzida em estado sólido, sob diferentes condições de inoculação e tempo. Para as fermentações com adição de inóculo, utilizou-se a levedura *Saccharomyces cerevisiae* da LALCAFÉ BRIOSA™ e a cultura bacteriana *Lactobacillus helveticus* da LALCAFÉ BACTI-FRESH™, conforme ilustrado a Tabela 1.

Tabela 1 – Delineameto experimental.

Reator	Inoculação/Tempo	Leveduras (g)	Bactérias (g)
R1	Sem inóculo	0	0
R2	Bactérias 0h + levedura 0h	200	20

Fonte: Os autores (2026).

As culturas de *Saccharomyces. cerevisiae* LALCAFÉ BRIOSA™ e *L.actobacillus helveticus* LALCAFÉ BACTI-FRESH™ foram reidratadas separadamente em água potável a 30°C por 30 minutos e aplicadas aos cafés nas concentrações de 1 g kg^{-1} e 0,1 g kg^{-1}, respectivamente, conforme o delineamento experimental. Foram coletadas amostras em triplicata dos reatores R1 e R2, em diferentes pontos, nos tempos de 24, 48, 72 e 96 horas de fermentação, a fim de acompanhar a cinética das alterações metabólicas ao longo do processo fermentativo. Ressalta-se que as triplicatas correspondem a amostragens realizadas dentro do mesmo reator, considerando a escala do experimento, conduzido em reatores com capacidade de 200 L. Adicionalmente, foi coletada uma amostra do café antes do início da fermentação, correspondente ao fruto do café utilizado na alimentação de todos os reatores, sendo esta amostra denominada como 0 horas.

Determinação dos ácidos orgânicos

Para a determinação dos ácidos orgânicos (ácido málico e lático) realizou-se a análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), conforme metodologia de Ferreira et al., (2024). Para a extração, 10 g de frutos de café foram homogeneizados em 100 mL de água deionizada, filtrados e centrifugados. O sobrenadante foi filtrado em membrana de nylon (0,22 µm) e analisado em sistema HPLC (Shimadzu Corp., Kyoto, Japão), utilizando coluna SUPELCOGEL C610H (30 mm × 7,8

mm; Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA), com solução de ácido fosfórico 0,1% como fase móvel com uma vazão de 0,5 mL/min em um período de 35 minutos. Utilizou-se a temperatura da coluna em 32 °C, com um volume de injeção de 20 µL. A detecção e quantificação dos ácidos málico e lático foram realizadas por meio do detector de arranjo de fotodiodos (PDA) a 210 nm.

Análise estatística

As médias, os desvios-padrão e a análise de variância (ANOVA), seguida do teste de Tukey, com p-valor ≤ 0,05, foram calculados utilizando o software Minitab® 17.1.0.163 (Minitab, Inc., Quality Plaza, 1829 Pine Hall Road, State College, Pennsylvania, 16801, USA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra as concentrações de ácido málico e ácido lático nos reatores em diferentes tempos de coleta.

A partir da análise do resultados, observa-se que os ácidos apresentaram comportamentos inversos. O ácido málico apresentou uma diminuição progressiva ao longo da fermentação em todos os reatores avaliados, concomitantemente, houve um aumento do ácido lático.

Essa tendência já era esperada, tendo em vista que, durante o processo fermentativo dos cafés há a ocorrência da fermentação malolática, ou seja, durante esse processo há a conversão do ácido málico existente no café em ácido lático e dióxido de carbono, resultando, portanto, na redução do ácido málico paralelamente ao aumento do ácido lático(Alonso et al., 2026; Evangelista et al., 2015; Rocha et al., 2024; Silva et al., 2024).

Chame-se a atenção para o reator R2 (bactéria + levedura 0 h), o qual notou-se uma elevada concentração de ácido latico desde as primeiras 24 horas de fermentação, elevando suas concentrações de 21,93 mg/g para 53,62 mg/g, ou seja, um aumento de 144,46%. Isso se deve uma vez que as BAL utilizam os açúcares presentes na polpa do café como fontes de carbono e enregia para seu desenvolvimento e crescimento por meio diversas vias de fermentação primária convertendo estes açúcares em ácido lático, e como consequencia há o aumento de sua concentração final, capazes de influenciar a qualidade final da bebida (Gonçalves Bravim et al., 2023; Polanía Rivera et al., 2024). Assim, esse aumento sugere que a coinoculação da bactéria, juntamente com a levedura no início da fermentação antecipou a atividade metabólica.

Todavia, observa-se que embora os valores de R2 tenham se apresentado elevados com concentrações de 96,61 e 99,51 mg/g de ácido lático às 72 e 96 h, respectivamente, o reator R1 (sem inóculo) atingiu picos maiores, com concentrações de 122,53 e 128,70 mg/g nos mesmos períodos. Esse comportamento evidencia que a inoculação dos microrganismos não necessariamente resultou em maiores concentrações finais de ácido lático, destacando também a contribuição da microbiota nativa do café para as transformações metabólicas durante a fermentação.

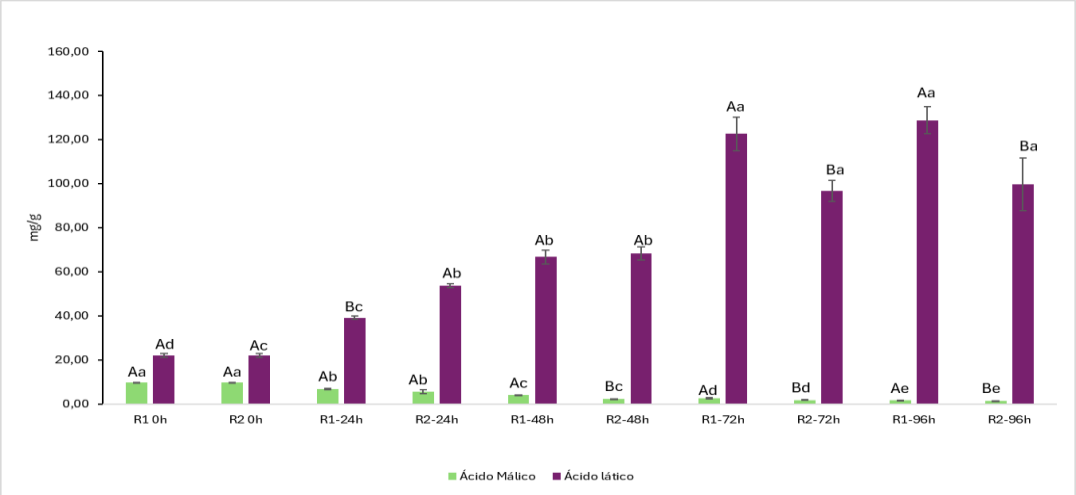
As concentrações de ácido lático obtidas no presente estudo foram superiores às relatadas por Cassimiro et al. (2022) para cafés da cultivar Catuaí Vermelho, provenientes de Campos Altos, Minas Gerais, submetidos ao método SIAF. Após 72 horas de fermentação, os autores reportaram concentrações de 5,12 ± 0,07 g/kg para o tratamento com *Leuconostoc mesenteroides* + *Saccharomyces cerevisiae* e de 11,84 ± 0,07 g/kg para *Lactiplantibacillus plantarum* + *S. cerevisiae*.

Entretanto, concentrações ainda superiores foram descritas por Rocha et al. (2024), que avaliaram cafés da cultivar Catuaí IAC-144 submetidos à fermentação em estado sólido, sem adição de culturas iniciadoras. Os autores observaram concentração de ácido lático de até 199,42 ± 38,85 mg/g após 48 horas de fermentação. Alonso et al., (2026), também relataram concentrações elevadas de ácido lático em seus estudos, com concentrações de até 114,01 ± 4,59 mg/g para o café da variedade Arara submetido ao método SIAF sem inóculo por 48h.

Dessa forma, embora os valores obtidos no presente estudo sejam elevados em comparação com os reportados por Cassimiro et al. (2022), encontram-se dentro da faixa de concentração descrita para cafés submetidos a processos fermentativos intensos. As diferenças observadas entre os estudos, portanto, podem estar associadas às condições experimentais, como a cultivar, microrganismos utilizados e tempo de processamento, fatores que podem influenciar diretamente a dinâmica metabólica e, consequentemente, a formação e o consumo de ácidos orgânicos durante a fermentação (Borém et al., 2024; da Silva et al., 2022; Peñuela-Martínez et al., 2023).

Além disso, a elevada concentração de ácido lático observada no R1 pode estar relacionada à atividade metabólica da microbiota naturalmente associada aos frutos de café, uma vez que diferentes grupos microbiano como *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Candida* e *Saccharomyces*, são frequentemente relatados como integrantes da microbiota natural do café e podem atuar durante a fermentação, contribuindo para a produção e o acúmulo de ácido lático ao longo do processo (Rocha et al., 2024).

Figura 1 – Determinação das concentrações de ácido málico e lático nos diferentes reatores avaliados.



Médias de reatores distintos e tempos iguais que nao compartilham uma mesma letra maiúscula são significativamente diferentes. Médias de reatores iguais e tempos distintos que nao compartilham uma mesma letra minúscula são significativamente diferentes.

Fonte: Os autores (2026).

CONCLUSÃO

A fermentação promoveu redução do ácido málico e aumento do ácido lático ao longo do processo. A coinoculação de *Saccharomyces cerevisiae* e *Lactobacillus Helveticus* favoreceu a formação mais rápida de ácido lático nas etapas iniciais, enquanto a maior concentração observada no controle ao final da fermentação evidencia a contribuição da microbiota natural. Assim, a inoculação influenciou a cinética dos ácidos orgânicos, mas não determinou necessariamente maiores concentrações finais.Dessa forma, estudos adicionais são necessários para aprofundar a compreensão dos mecanismos envolvidos e avaliar a influência de diferentes estratégias e momentos de inoculação sobre o perfil metabólico e a qualidade do café.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Processo 2021/06968-3), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, Processos APQ-04085-25, APQ-04267-22, RED-00132-16, RED-00181-23 e RED-00053-21), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq BPD-00964-22, 310443/2025-3 e 408651-2025-3), ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à EMBRAPA ConCafé (20.24.22.029), à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal de Uberlândia (PROPP – UFU), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP-0514/18) e ao produtor rural Décio Bruxel e seus funcionários pelo apoio.

REFERÊNCIAS

ALONSO, L.; COSTA, G. X. R.; BORBA, K. P.; CARDOSO, L. M. A. B.; DA CRUZ, M. A. D.; PIRES, C. V.; BERTARINI, P. L. L.; DE SOUZA GOMES, M.; AMARAL, L. R.; ROCHA, R. A. R.; DE OLIVEIRA, L. M.; SANTOS, L. D. Industrial-scale fermentation of Arara coffee in A 15,000 L bioreactor: Impacts of process variables on quality and sensory profiles. Food Research International vol. 223, p. 117845, 2026. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodres.2025.117845.

ASWATHI, K. N.; SHIRKE, A.; PRAVEEN, A.; MURTHY, P. S. Functioning of Saccharomyces cerevisiae in honey coffee (*Coffea canephora*) and their effect on metabolites, volatiles and flavor profiles. Food Research International, vol. 180, p. 114092, 2024. DOI: https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2024.114092. .

BORÉM, F. M.; SALVIO, L. G. A.; CORREA, J. L. G.; ALVES, A. P. C.; DOS SANTOS, C. M.; HAEBERLIN, L.; CIRILLO, M. A.; SCHWAN, R. F. Influence of Fermentation Time and Inoculation of Starter Culture on the Chemical Composition of Fermented Natural Coffee Followed by Depulping. Anais da Academia Brasileira

de Ciências, vol. 96, , 2024. DOI: https://doi.org/10.1590/0001-3765202420240083.

BRESSANI, A. P. P.; MARTINEZ, S. J.; SARMENTO, A. B. I.; BORÉM, F. M.; SCHWAN, R. F. Influence of yeast inoculation on the quality of fermented coffee (*Coffea arabica* var. Mundo Novo) processed by natural and pulped natural processes. International Journal of Food Microbiology, vol. 343, 2021. DOI:https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2021.109107. n

CASSIMIRO, D. M. de J.; BATISTA, N. N.; FONSECA, H. C.; NAVES, J. A. O.; DIAS, D. R.; SCHWAN, R. F. Coinoculation of lactic acid bacteria and yeasts increases the quality of wet fermented Arabica coffee. International Journal of Food Microbiology, vol. 369, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2022.109627.

CASSIMIRO, D. M. de J.; BATISTA, N. N.; FONSECA, H. C.; OLIVEIRA NAVES, J. A.; COELHO, J. M.; BERNARDES, P. C.; DIAS, D. R.; SCHWAN, R. F. Wet fermentation of *Coffea canephora* by lactic acid bacteria and yeasts using the self-induced anaerobic fermentation (SIAF) method enhances the coffee quality. Food Microbiology,vol. 110, p. 104161, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/J.FM.2022.104161.

DA MOTA, M. C. B.; BATISTA, N. N.; RABELO, M. H. S.; RIBEIRO, D. E.; BORÉM, F. M.; SCHWAN, R. F. Influence of fermentation conditions on the sensorial quality of coffee inoculated with yeast. Food Research International, vol. 136, p. 109482, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2020.109482.

DA SILVA, M. C. S.; DA LUZ, J. M. R.; VELOSO, T. G. R.; GOMES, W. dos S.; OLIVEIRA, E. C. da S.; ANASTÁCIO, L. M.; CUNHA NETO, A.; MORELI, A. P.; GUARÇONI, R. C.; KASUYA, M. C. M.; PEREIRA, L. L. Processing techniques and microbial fermentation on microbial profile and chemical and sensory quality of the coffee beverage. European Food Research and Technology, vol. 248, nº 6, p. 1499–1512, 2022.DOI: https://doi.org/10.1007/s00217-022-03980-6.

DE MELO PEREIRA, G. V.; NETO, E.; SOCCOL, V. T.; MEDEIROS, A. B. P.; WOICIECHOWSKI, A. L.; SOCCOL, C. R. Conducting starter culture-controlled fermentations of coffee beans during on-farm wet processing: Growth, metabolic analyses and sensorial effects. Food Research International, vol. 75, p. 348–356, 2015.DOI: https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2015.06.027.

ELHALIS, H. Revolutionizing Coffee Fermentation: Beyond Sensory Performance in Yeast Starter Culture Design—A Review. Sci 2026, Vol. 8, Page 231,vol. 8, nº 9, p. 231, 2026. DOI: https://doi.org/10.3390/SCI8090231.

EVANGELISTA, S. R.; MIGUEL, M. G. da C. P.; SILVA, C. F.; PINHEIRO, A. C. M.; SCHWAN, R. F. Microbiological diversity associated with the spontaneous wet method of coffee fermentation. International Journal of Food Microbiology, vol. 210, p. 102–112, 2015. DOI:https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2015.06.008.

FERREIRA, L. J. C.; BERTARINI, P. L. L.; DO AMARAL, L. R.; GOMES, M. de S.; DE OLIVEIRA, L. M.; SANTOS, L. D. Coinoculation of *Saccharomyces cerevisiae* and *Bacillus amyloliquefaciens* in solid-state and submerged coffee fermentation: Influences on chemical and sensory compositions. LWT, vol. 202, p. 116299, 2024.DOI: https://doi.org/10.1016/J.LWT.2024.116299.

GONÇALVES BRAVIM, D.; MOTA DE OLIVEIRA, T.; KAIC ALVES DO ROSÁRIO, D.; NARA BATISTA, N.; FREITAS SCHWAN, R.; MOREIRA COELHO, J.; CAMPOS BERNARDES, P. Inoculation of yeast and bacterium in wet-processed *Coffea canephora*. Food Chemistry, vol. 400, p. 134107, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2022.134107.

HAILE, M.; KANG, W. H. The Role of Microbes in Coffee Fermentation and Their Impact on Coffee Quality. Journal of Food Quality,vol. 2019, nº 1, p. 4836709, 2019. DOI: https://doi.org/10.1155/2019/4836709

HU, G.; PENG, X.; GAO, Y.; HUANG, Y.; LI, X.; SU, H.; QIU, M. Effect of roasting degree of coffee beans on sensory evaluation: Research from the perspective of major chemical ingredients. Food Chemistry, vol. 331, p. 127329, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2020.127329.

MARTINEZ, S. J.; RABELO, M. H. S.; BRESSANI, A. P. P.; DA MOTA, M. C. B.; BORÉM, F. M.; SCHWAN, R. F. Novel stainless steel tanks enhances coffee fermentation quality. Food Research International, vol. 139, 2021.DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109921.

MARTINS, P. M. M.; BATISTA, N. N.; MIGUEL, M. G. da C. P.; SIMÃO, J. B. P.; SOARES, J. R.; SCHWAN, R. F. Coffee growing altitude influences the microbiota, chemical compounds and the quality of fermented

coffees. Food Research International, vol. 129, p. 108872, 2020.DOI: https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2019.108872.

NEYRA-VERGARA, T. J.; MELENDREZ-MAURIOLA, O.; CUBAS-HEREDIA, B. Y.; CONTRERAS-OCUPA, G. N.; HERRERA-SALAZAR, D. M.; DIAZ-MUNDACA, E. E.; RIVERA-BOTONARES, R. S.; HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, E. Coffee fermentation from traditional to controlled and its impact on sensory quality: a review. Coffee Science - 2025. DOI: https://doi.org/10.25186/.V20I.2355.

PEÑUELA-MARTÍNEZ, A. E.; GARCÍA-DUQUE, J. F.; SANZ-URIBE, J. R. Characterization of Fermentations with Controlled Temperature with Three Varieties of Coffee (*Coffea arabica* L.). Fermentation, vol. 9, nº 11,. 2023.DOI: https://doi.org/10.3390/fermentation9110976.

PEREIRA BRESSANI, A. P.; MARTINEZ, S. J.; NARA BATISTA, N.; BATISTA, J.; SIMÃO, P.; DIAS, R.; FREITAS SCHWAN, R. Co-inoculation of yeasts starters: A strategy to improve quality of low altitude Arabica coffee. Food Chemistry, vol. 361, p. 130133, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130133.

POLANÍA RIVERA, A. M.; LÓPEZ SILVA, J.; TORRES-VALENZUELA, L. S.; PLAZA DORADO, J. L. Development of Starter Inoculum for Controlled Arabica Coffee Fermentation Using Coffee By-Products (Pulp and Mucilage Broth), Yeast, and Lactic Acid Bacteria. Fermentation, vol. 10, nº 10, p. 516, 2024. DOI: https://doi.org/10.3390/FERMENTATION10100516/S1
.
ROCHA, R. A. R.; CRUZ, M. A. D. da; SILVA, L. C. F.; COSTA, G. X. R.; AMARAL, L. R.; BERTARINI, P. L. L.; GOMES, M. S.; SANTOS, L. D. Evaluation of Arabica Coffee Fermentation Using Machine Learning. Foods, vol. 13, nº 3, p. 454, 2024. DOI: https://doi.org/10.3390/foods13030454.

SHEN, X.; WU, Y.; WANG, Q.; ZHENG, J.; SU, Q.; GAO, J.; JIN, D.; LIU, K.; YUAN, W.; ZHANG, J. Coffee fermentation with co-inoculated Lactobacillus bulgaricus and Saccharomyces cerevisiae: Accelerated succession strengthens microbial interactions and metabolic function. LWT, vol. 247, p. 119352, 2026. DOI: https://doi.org/10.1016/J.LWT.2026.119352.

SILVA, L. C. F.; PEREIRA, P. V. R.; CRUZ, M. A. D. da; COSTA, G. X. R.; ROCHA, R. A. R.; BERTARINI, P. L. L.; AMARAL, L. R. do; GOMES, M. S.; SANTOS, L. D. Enhancing Sensory Quality of Coffee: The Impact of Fermentation Techniques on Coffea arabica cv. Catiguá MG2. Foods, vol. 13, nº 5, p. 653, 2024. DOI: https://doi.org/10.3390/foods13050653.

TOLESA, S.; TOLESA, B. An Examination of Ethiopian Data on the Coffee Value Chain from a Systemic Perspective. International Journal of Business and Economics Research, vol. 13, nº 6, p. 142–151, 2024.DOI: https://doi.org/10.11648/J.IJBER.20241306.11.

YILDIRIM, R. M. Fermentation of Light and Dark Bean Coffee Brews with SCOBY and Lactic Acid Bacteria. Fermentation 2025, Vol. 11, Page 158, vol. 11, nº 3, p. 158, 2025. DOI: https://doi.org/10.3390/FERMENTATION11030158.

POTENCIAL DA BIOMASSA DE *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* PRODUZIDA EM MELAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO FONTE PROTEICA

[1]Paula G. Albino,[2]Julia C. Marroques, [1]Adriano A. F. Rosa, [2]Jussara M. M. de A. Afonso, [1]Alex G. Borring, [1]Miguel S. A. Lintz, [3]Miriam M. de Resende e [3]Eloízio J. Ribeiro

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).
[2] Discente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).
[3] Professor(a) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (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: juliamarroques@ufu.br

RESUMO. A crescente demanda por fontes proteicas sustentáveis tem motivado a investigação de leveduras industriais como produtoras de proteína unicelular (SCP). Neste trabalho, avaliou-se o potencial nutricional da biomassa de *Saccharomyces cerevisiae* FT858 cultivada em melaço de cana-de-açúcar, subproduto de baixo custo da indústria sucroalcooleira. O cultivo foi conduzido em biorreator de bancada (2 L), sob aeração com oxigênio puro (1,67 vvm), concentração inicial de substrato de 30,11 g/L e reduzida concentração inicial de biomassa (0,038 g/L). A linhagem apresentou crescimento expressivo, atingindo 8,85 g/L de biomassa em 36 h, com rendimentos de 0,219 gX/gS e 0,313 gP/gS. O teor de proteína bruta da biomassa, determinado pelo método de Kjeldahl, foi de 40,5 ± 1,9% em base seca, valor competitivo frente a linhagens de *S. cerevisiae* reportadas na literatura. Os resultados indicam potencial promissor da FT858 para produção de proteína unicelular a partir de melaço de cana-de-açúcar.

Palavras-Chave: *single cell protein*, subprodutos agroindustriais, nutrição animal, método de Kjeldahl, cultivo aeróbio.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por proteína, associada à necessidade de fontes mais sustentáveis frente à agropecuária convencional, tem impulsionado o interesse pela produção de biomassa de leveduras como fonte de proteína unicelular (*Single Cell Protein*, SCP), uma vez que pode ser obtida a partir de resíduos agroindustriais e substratos de baixo custo, reduzindo a pressão sobre terras agricultáveis associada à produção convencional de proteína (Martin; Chan, 2024).

Nesse contexto, *Saccharomyces cerevisiae* destaca-se como candidata promissora, em função de seu extenso histórico de utilização segura em alimentos e processos biotecnológicos, reconhecido pelo status GRAS (*Generally Recognized as Safe*) (Maneira *et al*., 2025; Xiao *et al*., 2023). Sua biomassa apresenta valor nutricional relevante, com teor de proteína bruta geralmente entre 40 e 55% da matéria seca, além de aminoácidos essenciais e vitaminas do complexo B, características que sustentam seu emprego como ingrediente proteico em formulações destinadas à alimentação animal (Oliveira *et al*., 2025).

Entre os substratos empregados para o cultivo de *S. cerevisiae*, o melaço de cana-de-açúcar destaca-se pela elevada disponibilidade e baixo custo, sendo amplamente utilizado em processos fermentativos industriais. Trata-se, porém, de um substrato de composição química complexa, o que exige microrganismos com boa capacidade de adaptação às suas condições (Jamir *et al*., 2021; Pérez Sánchez *et al.*, 2025). Nesse sentido, a espécie tem demonstrado capacidade de manter o crescimento celular mesmo diante das variações de composição típicas do melaço bruto (Eliodório *et al.*, 2023).

A linhagem industrial *S. cerevisiae* FT858 (LNF), amplamente empregada na produção de etanol combustível no Brasil ao lado de outras linhagens como PE-2 e CAT-1, tem sido estudada principalmente quanto ao seu desempenho fermentativo (Parapouli *et al*., 2020; Nascimento *et al.*, 2020). Entretanto, informações sobre seu potencial para produção de biomassa proteica, particularmente a partir de melaço de cana-de-açúcar, ainda são escassas na literatura.

Diante desse cenário, o objetivo deste trabalho foi avaliar o teor de proteína bruta da biomassa da linhagem FT858 produzida a partir de melaço de cana-de-açúcar, sob condições operacionais favoráveis à formação de biomassa, visando verificar seu potencial de aplicação como fonte de proteína unicelular.

METODOLOGIA

Microrganismo e Inóculo

Utilizou-se a linhagem industrial *S. cerevisiae* FT-858 (LNF Latino Americana), fornecida em forma seca pela Bioenergética Aroeira (Tupaciguara, MG). O pré-inóculo foi preparado em frascos Erlenmeyer de 250mL, contendo 100 mL meio de cultura estéril, incubados em shaker a 120 rpm e 30 °C por 12 h, visando à reidratação, ativação e adaptação das células ao meio. A concentração celular do pré-inóculo foi determinada por espectrofotometria (OD600) e convertida em biomassa seca (g/L) por meio de curva de calibração previamente estabelecida, permitindo padronizar o volume de inoculação do biorreator.

Meio e Condições de Cultivo

O meio de cultura foi composto por KH_2PO_4 (5 g/L), $MgSO_4 \cdot 7H2O$ (1 g/L), NH_4Cl (1,5 g/L), KCl (1 g/L) e extrato de levedura (6 g/L), conforme proposto por Cruz (2015). Como fonte de carbono, utilizou-se melaço de cana-de-açúcar doado pela Usina Vale do Tijuco (CMAA), caracterizado por 38,61% de sacarose, 10,11% de glicose e 10,11% de frutose.

O cultivo foi conduzido em biorreator de bancada tipo tanque agitado (2 L), com volume útil de 1,5 L, a 30 ± 2 °C — faixa associada ao maior crescimento celular em linhagens industriais de *S. cerevisiae* (Salvadó *et al*., 2011), pH inicial ajustado para 5,5 com HCl 1 M e/ou NaOH 1 M, sem controle posterior, por corresponder à faixa levemente ácida mais favorável ao crescimento da levedura (Kitamura *et al*., 2021; Orij *et al*., 2012). A aeração foi realizada com oxigênio puro a 1,67 vvm, com agitação entre 350 e 420 rpm. Amostras foram coletadas nos tempos 0, 12, 24, 36 e 48 h.

Determinação de Biomassa, Açúcares e Etanol

A concentração de biomassa foi determinada pelo método gravimétrico de massa seca, conforme Moonsamy *et al*. (2025). Alíquotas foram centrifugadas (5.000 rpm, 20 min), o pellet lavado três vezes com água destilada e seco a 105 °C até massa constante. As concentrações de açúcares e etanol foram determinadas por HPLC (Shimadzu LC-20A Prominence, coluna Supelcogel-Ca, detecção por índice de refração), seguindo Cruz (2019), com fase móvel de H_3PO_4 0,1%, fluxo de 0,5 mL/min, forno a 32 °C e injeção de 20 µL

Os rendimentos em biomassa ($Y_{X/S}$) e em etanol ($Y_{P/S}$) foram calculados conforme as Equações 1 e 2, em que C_X, C_P e C_{ART} representam, respectivamente, as concentrações de biomassa, etanol e açúcares redutores totais (g/L), nos tempos inicial (i) e final (f) do cultivo.

$$Y_{X/S} = \frac{C_{X,f} - C_{X,i}}{C_{ART,i} - C_{ART,f}} \quad (1)$$

$$Y_{P/S} = \frac{C_{P,f} - C_{P,i}}{C_{ART,i} - C_{ART,f}} \quad (2)$$

Determinação do Teor de Proteína Bruta pelo Método de Kjeldahl

Ao final do cultivo, a biomassa foi recuperada por centrifugação e seca até massa constante. O teor de proteína bruta foi determinado pelo método de Kjeldahl, adaptado da AOAC (2019). Aproximadamente 0,5 g de biomassa seca foi digerida em bloco digestor com 2 g de mistura catalisadora (K_2SO_4 e $CuSO_4$) e 5 mL de H_2SO_4 concentrado, com aquecimento gradual até 400 °C por cerca de 8 h, até obtenção de solução límpida verde-azulada. Após resfriamento, adicionaram-se 15 mL de água destilada e o conteúdo foi destilado em sistema Kjeldahl com 20 mL de NaOH 50%, sendo a amônia capturada em 10 mL de H_3BO_3 2% com indicador misto. O destilado foi titulado com HCl 0,1 mol/L, e o teor de nitrogênio (Equação 3) foi convertido em proteína bruta pelo fator 6,25 (Equação 4).

$$N(\%) = \frac{V_{HCl} \, x \, M_{HCl} \, x \, 14{,}007}{\text{m}} x \, 100 \quad (3)$$

$$PB(\%) = \text{N}(\%) \, X \, 6{,}25 \quad (4)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

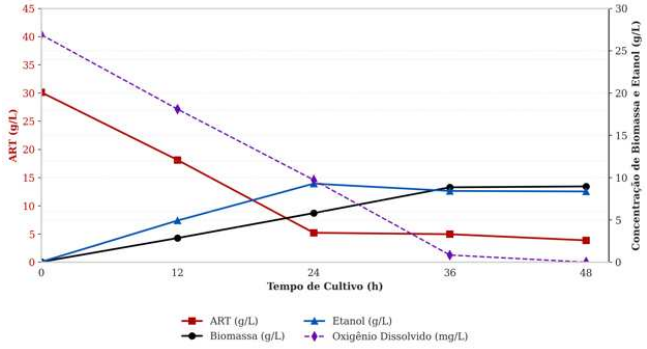
O cultivo de *S. cerevisiae* FT858 em melaço de cana-de-açúcar apresentou crescimento celular expressivo, acompanhado pelo consumo de açúcares e pela formação de etanol ao longo do período avaliado. Os principais parâmetros operacionais e cinéticos obtidos no cultivo estão apresentados na Tabela 1, enquanto a evolução das variáveis ao longo do processo é apresentada na Figura 1.

Tabela 1 – Condições iniciais e parâmetros globais do cultivo de *S. cerevisiae* FT858 em melaço de cana-de-açúcar.

Parâmetro	Resultados
S_0 (g/L)	30,11
X_0 (g/L)	0,038
X_F (g/L)	8,85
Açúcar consumido (ΔStot) (g)	40,20
$P_{máx}$ (g/L)	9,28
$Y_{X/S}$ (g/g)	0,219
$Y_{P/S}$ (g/g)	0,313

Fonte: o autor (2026).

Figura 1 – Perfis cinéticos de crescimento celular, consumo de açúcares redutores totais (ART) e produção de etanol durante o cultivo de *S. cerevisiae* FT858 em melaço de cana-de-açúcar.



Fonte: o autor (2026).

A linhagem FT858 apresentou crescimento contínuo ao longo do cultivo, atingindo 8,85 g/L de biomassa em 36 h, o que correspondeu a um acréscimo de aproximadamente 8,81 g/L em relação à concentração inicial de 0,038 g/L. O resultado demonstra a capacidade de multiplicação da linhagem mesmo a partir de uma baixa concentração inicial de biomassa. O rendimento em biomassa ($Y_{X/S}$) foi de 0,219 g/g, enquanto o rendimento em etanol ($Y_{P/S}$) atingiu 0,313 g/g. A formação de etanol associada ao crescimento celular está de acordo com o comportamento esperado para *S. cerevisiae* sob condições de elevada disponibilidade de açúcar, característico do efeito Crabtree, no qual a produção de etanol pode ocorrer mesmo na presença de oxigênio (Xiao *et al*., 2025).

A concentração máxima de etanol alcançou 9,28 g/L, correspondendo a 61,3% do rendimento teórico de 0,511 g/g. Esse valor demonstra que a formação de etanol representou uma conversão expressiva do substrato nas condições avaliadas, sem atingir o limite estequiométrico esperado para a fermentação alcoólica.

Após a definição das condições operacionais do cultivo, a biomassa obtida foi submetida à determinação do teor de proteína bruta pelo método de Kjeldahl, cujos resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Teor de nitrogênio e proteína bruta da biomassa de *S. cerevisiae* FT858 determinados pelo método de Kjeldahl.

Amostra	Massa (g)	HCl (mL)	N (%)	Proteína (%)
1	0,5149	24,6	6,69	41,8
2	0,5436	24,3	6,26	39,1
Média ± DP	-	-	6,48 ± 0,30	40,5 ± 1,9

Fonte: o autor (2026).

O teor de proteína bruta da biomassa de FT858 foi de 40,5 ± 1,9% em base seca, valor compatível com a faixa reportada para *S. cerevisiae*, entre aproximadamente 30 e 55% da massa seca, a depender da linhagem e das condições de cultivo (Zhuang *et al.*, 2024). Conforme destacado por Jach *et al*. (2022), fatores como composição do meio de cultivo e condições operacionais influenciam diretamente a composição nutricional da biomassa produzida.

O resultado obtido foi superior ao reportado por Li *et al*. (2025) para a levedura oleaginosa *Rhodotorula glutinis* cultivada em melaço de cana-de-açúcar em biorreator (30,4%), embora inferior ao valor alcançado pelos mesmos autores em frascos agitados suplementados com extrato de levedura (41,1%). Resultado semelhante foi descrito por Hezarjaribi *et al*. (2016), que obtiveram 44,6% de proteína bruta para *S. cerevisiae* PTCC5269 cultivada em meio otimizado à base de glicose e glicina, substrato de maior custo em relação ao melaço bruto utilizado neste estudo. Bacha *et al.* (2011), por sua vez, reportaram teor de 49,29% para *S. cerevisiae* cultivada em resíduos de casca de batata, reforçando o potencial de leveduras desse gênero para produção de biomassa proteica a partir de substratos agroindustriais complexos.

Esses resultados demonstram que a linhagem FT858, tradicionalmente empregada na indústria sucroalcooleira para fins fermentativos, também é capaz de produzir biomassa com elevado teor proteico a partir de melaço de cana-de-açúcar, sem a necessidade de substratos refinados de maior custo, o que é relevante diante da crescente demanda industrial por S. cerevisiae como fonte proteica para rações destinadas à aquicultura, avicultura e pecuária (Safdari *et al*., 2025).

CONCLUSÃO

A linhagem industrial *S. cerevisiae* FT858 apresentou crescimento expressivo em melaço de cana-de-açúcar, mesmo a partir de uma reduzida concentração inicial de biomassa, atingindo 8,85 g/L em 36 h, com rendimentos de 0,219 gX/gS e 0,313 gP/gS. A biomassa produzida apresentou teor de proteína bruta de 40,5 ± 1,9% em base seca, valor competitivo frente a linhagens de *S. cerevisiae* e outras leveduras reportadas na literatura, mesmo utilizando um substrato bruto e de baixo custo.

Esses resultados indicam que a FT858 apresenta potencial promissor para produção de proteína unicelular a partir de melaço de cana-de-açúcar, contribuindo para a valorização de um subproduto da agroindústria canavieira e para a diversificação de aplicações dessa linhagem, tradicionalmente restrita a processos

fermentativos voltados à produção de etanol. Como o presente estudo avaliou uma única condição de cultivo, sem réplicas biológicas, recomenda-se que trabalhos futuros avaliem diferentes condições operacionais, visando consolidar o potencial da FT858 como fonte de SCP.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPEMIG, CAPES e CNPq, e à Universidade Federal de Uberlândia pela infraestrutura disponibilizada.

NOMENCLATURA

C_{ART}:	concentração de açúcares redutores totais	$[g/L]$
C_P:	concentração de etanol	$[g/L]$
C_X:	concentração de biomassa	$[g/L]$
N:	teor de nitrogênio total	$[\%]$
$P_{MÁX}$:	concentração máxima de etanol	$[g/L]$
PB:	teor de proteína bruta	$[\%]$
S_0:	concentração inicial de substrato	$[g/L]$
X_0:	concentração inicial de biomassa	$[g/L]$
X_f:	concentração final de biomassa	$[g/L]$
$Y_{X/S}$:	rendimento em biomassa	$[g/g]$
$Y_{P/S}$:	rendimento em etanol	$[g/g]$
ΔS_{tot}:	massa total de açúcar consumido	$[g]$

REFERÊNCIAS

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). Official methods of analysis of AOAC International. 21. ed. Rockville: AOAC International, 2019.

BACHA, U.; NASIR, M.; KHALIQUE, A.; ANJUM, A. A.; JABBAR, M. A. Comparative assessment of various agro-industrial wastes for Saccharomyces cerevisiae biomass production and its quality evaluation as single cell protein. The Journal of Animal & Plant Sciences, v. 21, n. 4, p. 844-849, 2011.

CRUZ, M. L. Avaliação das condições de processo na resistência da levedura ao teor final de etanol na fermentação alcoólica. 2015. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

CRUZ, M. L. Avaliação de condições operacionais na fermentação alcoólica VHG empregando diferentes cepas de Saccharomyces cerevisiae. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

ELIODÓRIO, K.; CUNHA, G.; LINO, F.; SOMMER, M.; GOMBERT, A.; GIUDICI, R.; BASSO, T. Physiology of Saccharomyces cerevisiae during growth on industrial sugar cane molasses can be reproduced in a tailor-made defined synthetic medium. Scientific Reports, v. 13, 2023. DOI: 10.1038/s41598-023-37618-8.

HEZARJARIBI, M.; ARDESTANI, F.; GHORBANI, H. R. Single cell protein production by Saccharomyces cerevisiae using an optimized culture medium composition in a batch submerged bioprocess. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 179, n. 8, p. 1336-1345, 2016. DOI: 10.1007/s12010-016-2069-9.

JACH, M. E.; SEREFKO, A.; ZIAJA, M.; KIELISZEK, M. Yeast protein as an easily accessible food source. Metabolites, Basel, v. 12, n. 1, p. 63, 2022. DOI: 10.3390/metabo12010063.

JAMIR, L.; KUMAR, V.; BHASIN, J.; KUMAR, S.; SINGH, H. Composition, valorization and therapeutical potential of molasses: a critical review. Environmental Technology Reviews, v. 10, p. 131-142, 2021. DOI: 10.1080/21622515.2021.1892203.

KITAMURA, D.; VANDENBERGHE, L.; RODRIGUES, C.; SALMON, D.; PEREIRA, G.; SOCCOL, C. Selenium-enriched probiotic Saccharomyces boulardii CCT 4308 biomass production using low-cost sugarcane molasses medium. Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 64, 2021. DOI: 10.1590/1678-4324-75years-2021200658.

LI, Y.; WU, J.; WU, P.; WANG, C.; HUANG, R.; ZHANG, J. Production of single cell protein from sugarcane molasses for feed protein and techno-economic analysis. Process Biochemistry, v. 157, p. 308-317, 2025. DOI: 10.1016/j.procbio.2025.08.003.

MANEIRA, C.; CHAMAS, A.; LACKNER, G. Engineering Saccharomyces cerevisiae for medical applications. Microbial Cell Factories, v. 24, 2025. DOI: 10.1186/s12934-024-02625-5.

MARTIN, G.; CHAN, S. Future production of yeast biomass for sustainable proteins: a critical review. Sustainable Food Technology, v. 2, p. 1592-1609, 2024. DOI: 10.1039/d4fb00164h.

MOONSAMY, G.; SINGH, S.; ROETS-DLAMINI, Y.; BAIKGAKI, K. K.; RAMCHURAN, S. O. Development of a high-cell-density production process for a biotherapeutic yeast, Saccharomyces cerevisiae var. boulardii, for use as a human probiotic. Fermentation, Basel, v. 11, n. 4, p. 186, 2025. DOI: 10.3390/fermentation11040186.

NASCIMENTO, V. M.; ANTONIOLLI, G. T. U.; LEITE, R. S. R.; FONSECA, G. G. Effects of the carbon source on the physiology and invertase activity of the yeast Saccharomyces cerevisiae FT858. 3 Biotech, v. 10, n. 8, p. 348, 2020. DOI: 10.1007/s13205-020-02335-w.

OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, C.; PEREIRA, J. O.; PINTADO, M. E.; CARVALHO, A. P. Valorisation of protein-rich extracts from spent brewer's yeast (Saccharomyces cerevisiae): an overview. Biomass Conversion and Biorefinery, v. 15, n. 2, p. 1771-1793, 2025. DOI: 10.1007/s13399-022-02636-5.

ORIJ, R.; URBANUS, M. L.; VIZEACOUMAR, F. J.; GIAEVER, G.; BOONE, C.; NISLOW, C.; BRUL, S.; SMITS, G. J. Genome-wide analysis of intracellular pH reveals quantitative control of cell division rate by pHc in Saccharomyces cerevisiae. Genome Biology, v. 13, art. R80, 2012. DOI: 10.1186/gb-2012-13-9-r80.

PARAPOULI, M.; VASILEIADIS, A.; AFENDRA, A. S.; HATZILOUKAS, E. Saccharomyces cerevisiae and its industrial applications. AIMS Microbiology, v. 6, n. 1, p. 1-31, 2020. DOI: 10.3934/microbiol.2020001.

PÉREZ SÁNCHEZ, A.; GONZÁLEZ-IBARRA, N.; SEGURA SILVA, R.; ALCALÁ-GALIANO MORELL, D. Composición química, pretratamiento, almacenamiento, esterilización y usos de la melaza como sustrato en fermentaciones: una revisión global. Horizon Nexus Journal, v. 3, p. 36-89, 2025. DOI: 10.70881/hnj/v3/n2/59.

SAFDARI, Z.; ARIFFIN, M. K. A.; SUPENI, E. E.; SULTAN, M. T. H. Fulfilling feed demands: industrial production of Saccharomyces cerevisiae as key protein source for aquaculture, poultry and livestock. Pertanika Journal of Science & Technology, v. 33, n. 2, p. 939-968, 2025. DOI: 10.47836/pjst.33.2.18.

SALVADÓ, Z.; ARROYO-LÓPEZ, F.; GUILLAMON, J.; SALAZAR, G.; QUEROL, A.; BARRIO, E. Temperature adaptation markedly determines evolution within the genus Saccharomyces. Applied and Environmental Microbiology, v. 77, p. 2292-2302, 2011. DOI: 10.1128/AEM.01861-10.

XIAO, C.; PAN, Y.; HUANG, M. Advances in the dynamic control of metabolic pathways in Saccharomyces cerevisiae. Engineering Microbiology, v. 3, n. 4, p. 100103, 2023. DOI: 10.1016/j.engmic.2023.100103.

XIAO, Z.; ZHAO, Y.; WANG, Y.; TAN, X.; WANG, L.; MAO, J.; SIQI, Z.; LU, Q.; HU, F.; ZUO, S.; LIU, J.; SHAN, Y. Sucrose-driven carbon redox rebalancing eliminates the Crabtree effect and boosts energy metabolism in yeast. Nature Communications, v. 16, 2025. DOI: 10.1038/s41467-025-60578-8.

ZHUANG, Z.; WAN, G.; LU, X.; XIE, L.; YU, T.; TANG, H. Metabolic engineering for single-cell protein production from renewable feedstocks and its applications. Advanced Biotechnology, v. 2, p. 35, 2024. DOI: 10.1007/s44307-024-00042-8.

PROSPECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE ÁCIDO INDOL-3-ACÉTICO PRODUZIDO POR *AGROBACTERIUM* SP. E *STENOTROPHOMONAS* SP.

[1]Laís R. Pampanini, [2]Rayane dos S. Oliveira, [2]Nicolas K. Sato, [1]Adrielle A. P. Ribeiro, [1]Iara Rossi, [1]Tais M. A. Pinheiro, [1]José V. P. Neto, [1]Matheus M. da Silveira e [3]Miriam M. de Resende

[1] Discente do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química
[2] Discente do curso de Graduação em Engenharia Química
[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: rayane.santos@ufu.br

RESUMO. O uso de bactérias promotoras de crescimento vegetal como bioinsumos representa uma alternativa sustentável à fertilização química. Este estudo avaliou comparativamente o crescimento e a produção de ácido indol-3-acético (AIA) pelas cepas *Stenotrophomonas* sp. e *Agrobacterium* sp. em meio LB modificado, suplementado com L-triptofano, conduzidos em batelada por 96h, 37°C e 120rpm. *Stenotrophomonas* sp. apresentou maior velocidade de crescimento e acúmulo de biomassa seca (1,88 g L^{-1} em 48 h), mas produção residual de AIA por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). *Agrobacterium* sp. destacou-se na síntese do fitohormônio, atingindo 25,1 mg L^{-1} de AIA por HPLC , valor 2,3 vezes menor que o obtido pelo método de Salkowski. Os dados demonstraram que a síntese da auxina é desvinculada do acúmulo direto de biomassa e ressaltaram a indispensabilidade da análise cromatográfica, consolidando a *Agrobacterium* sp. como cepa promissora para o desenvolvimento de bioinsumos.

Palavras-Chave: fitohormônios, bioprocessos,rizobactérias.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por alimentos aliada à necessidade de mitigar os impactos ambientais dos insumos químicos impulsiona a busca por alternativas sustentáveis, como os biofertilizantes e inoculantes bacterianos (Lebrazi *et al*., 2020). Nesse contexto, as bactérias promotoras de crescimento vegetal destacam-se por favorecerem o desenvolvimento das culturas através de múltiplos mecanismos, incluindo a fixação biológica de nitrogênio, solubilização de nutrientes, produção de sideróforos e biossíntese de fitohormônios (Kaur *et al*., 2022; Lebrazi *et al*., 2020).

Dentre os fitohormônios bacterianos produzidos, o ácido indol-3-acético (AIA) destaca-se como a principal auxina reguladora do desenvolvimento vegetal (Lebrazi *et al*., 2020; Singh *et al*., 2019). A síntese desse composto estimula diretamente o sistema radicular, favorecendo o surgimento de raízes laterais e pelos radiculares, o que amplia a superfície de contato com o solo e potencializa a absorção de água e nutrientes (Lebrazi *et al*., 2020). Desse modo, a prospecção de cepas produtoras de AIA consolida-se como uma estratégia biotecnológica fundamental para a formulação de bioinsumos agrícolas eficientes.

Nesse cenário, linhagens dos gêneros *Stenotrophomonas* e *Agrobacterium* emergem como candidatas promissoras, visto que frequentemente apresentam mecanismos multifuncionais de promoção de crescimento, como solubilização de fosfatos, tolerância a estresses abióticos e síntese ativa de auxinas (Kaur *et al*., 2022; Lebrazi *et al*., 2020). Visto que a produção hormonal é fortemente influenciada por parâmetros operacionais, incluindo a disponibilidade de L-triptofano, pH, salinidade e cinética de incubação, a caracterização comparativa desses microrganismos sob condições controladas de bioprocesso é indispensável para identificar cepas com real potencial biotecnológico e subsidiar o escalonamento de novos bioestimulantes.

Diante desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar comparativamente a cinética de crescimento celular e a biossíntese de ácido indol-3-acético (AIA) pelas cepas bacterianas *Stenotrophomonas* sp. e *Agrobacterium* sp. em bioprocesso submerso suplementado com L-triptofano, confrontando a quantificação colorimétrica de compostos indólicos totais com a determinação seletiva por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

METODOLOGIA

Microrganismos

As cepas de *Stenotrophomonas* sp. *e Agrobactetium* sp. utilizadas neste estudo foram obtidas através da coleção de culturas do Núcleo de Processos Biotecnológicos (NUCBIO) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), conforme descrito por Ribeiro *et al*. (2025). Para a manutenção e ativação da cultura, o microrganismo foi armazenado a -80ºC e cultivado em meio Ágar Batata Dextrose (BDA).

Meio de Fermentação

Os inóculos foram preparados utilizando meio Luria-Bertani (LB) modificado, com pH ajustado a 7,0, de acordo com a composição apresentada na Tabela 1

Tabela 1 – Meio Luria-Bertani (LB) modificado.

Reagentes	Quantidade (g/L)
Cloreto de Sódio	10
Peptona	10
Glicose	2
Extrato de Levedura	5
L-triptofano	0,7

Fonte: autoria própria (2026).

Preparo do Pré-Inóculo

Duas alças da respectiva biomassa foram transferidas para um frasco Erlenmeyer de 250 mL contendo 75 mL de meio estéril, segundo Tabela 1. A pré-fermentação foi realizada em agitador orbital a 37 °C e 120 rpm por 24 horas.

Fermentação

O inóculo foi preparado a partir de 5 mL de extrato bruto, obtido conforme descrito na sessão anterior, suplementados com 70 mL de meio LB modificado estéril, em frascos de Erlenmeyer de 250 mL, resultando em uma concentração inicial de biomassa de 0,07 g L^{-1} de *Agrobacterium* sp. e 0,13 g L^{-1} de *Stenotrophomonas* sp. A fermentação foi conduzida em agitador orbital a 37 °C e 120 rpm, em duplicata, utilizando frascos independentes, com coleta de amostras a cada 24h até 96h.

Biomassa Celular

A quantificação do crescimento celular foi realizada por meio da determinação da massa seca, conforme metodologia adaptada de Sonnleitner *et al*. (1992). Amostras do meio de fermentação foram coletadas a cada 24 horas e centrifugadas a 8.000 rpm por 15 minutos. Após a separação do sobrenadante livre de células, a biomassa celular foi ressuspendida em 35 mL de água destilada com auxílio de vortex e, em seguida, transferido para placas de Petri previamente pesadas. As amostras foram secas em estufa a 80 °C por 40 minutos. A determinação da biomassa foi aferida pela diferença de massa das placas antes e após a secagem, sendo expressa em gramas de massa seca por litro de meio (g L^{-1}).

Produção de Composto Indólicos Totais

A quantificação de compostos indólicos totais, foi realizada por colorimetria utilizando o reagente de Salkowski, conforme metodologia adaptada de Vasques *et al*. (2024). Amostras do meio de fermentação foram centrifugadas e, a partir do sobrenadante clarificado, alíquotas de 1 mL foram misturadas a 1 mL do reagente Salkowski modificado (0,6 g de $FeCl_3$; 22 mL de H_2SO_4; 28 mL de H_2O). A reação foi mantida no escuro, à temperatura ambiente, por 30 minutos. Em seguida, procedeu-se à leitura da absorbância em espectrofotômetro a 540 nm. A concentração de compostos indólicos totais foi determinada por meio de curva de calibração elaborada com solução padrão de AIA sintético, sendo os resultados expressos em mg L^{-1}.

Quantificação de Ácido-3-Indol-Acético

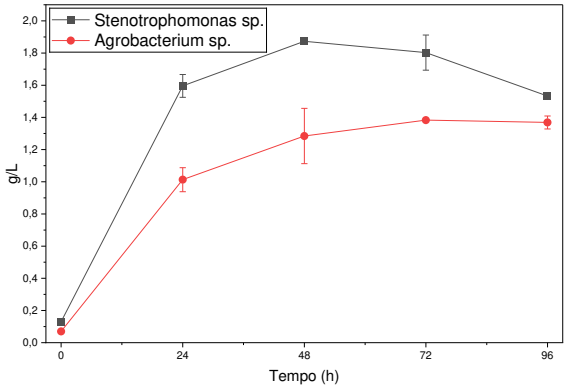
A quantificação do ácido indol-3-acético (AIA) no extrato clarificado foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), adaptando-se as metodologias descritas por Szkop e Bielawski (2013) e Campanella *et al*. (2016). As amostras de cultivo foram centrifugadas e o sobrenadante submetido a clarificação por ultrafiltração centrífuga e membrana de 0,22 µm. O filtrado obtido foi injetado diretamente em sistema HPLC equipado com coluna de fase reversa C18 (25 cm × 4,6 mm × 5 µm) a 40 °C. A separação cromatográfica foi conduzida sob eluição em gradiente, utilizando como fase móvel A uma solução de ácido fórmico 0,1% (v/v) em água e como fase móvel B uma solução de ácido fórmico 0,1% (v/v) em metanol, sob vazão constante de 1,0 mL min^{-1}. A detecção do AIA foi realizada por uv-vis, com comprimentos de onda configurados em 280 nm A quantificação foi determinada por interpolação das áreas dos picos em curva de calibração linear elaborada com padrão analítico de AIA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O crescimento celular das cepas de *Stenotrophomonas* sp. e *Agrobacterium* sp. foi monitorado ao longo de 96 horas de fermentação a 37 °C

e pH 7,0, por meio da determinação de massa seca, sendo os resultados apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Crescimento celular ao longo da fermentação.

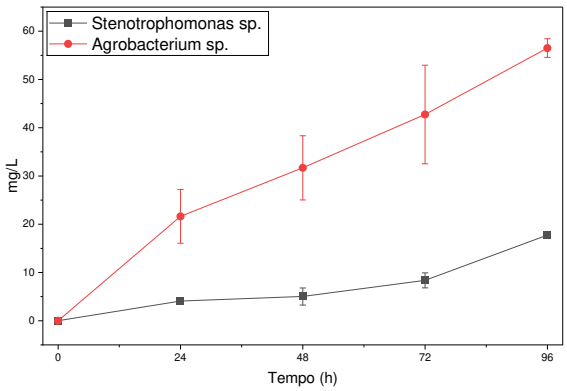


Fonte: autoria própria (2026).

Ambas as bactérias apresentaram aumento significativo da biomassa nas primeiras 48 horas de cultivo. A cepa *Stenotrophomonas* sp. exibiu maior velocidade de crescimento e superior produção de biomassa, atingindo o valor máximo de 1,88 g L^{-1} em 48 h, seguido de leve redução ao final de 96 h. Em contraste, *Agrobacterium* sp. apresentou crescimento mais moderado e contínuo, alcançando 1,38 g L^{-1} em 72 h e mantendo-se estável até o final do período.

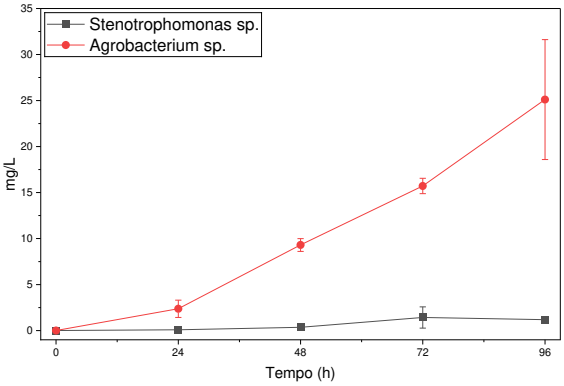
A produção de compostos indólicos totais e de ácido indol-3-acético (AIA) foi avaliada, respectivamente, pelo método colorimétrico de Salkowski e por HPLC, sendo os resultados apresentados nas Figuras 2 e 3.

Figura 2 – Concentração de compostos indólicos totais determinada pelo método de Salkowski.



Fonte: autoria própria (2026).

Figura 3 –Concentração de ácido indol-3-acético (AIA) quantificado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.



Fonte: autoria própria (2026).

Através da Figura 2, observa-se que a *Agrobacterium* sp. apresentou produção significativamente superior de compostos indólicos totais ao longo de todo o cultivo, atingindo a concentração máxima de 56,5 mg L^{-1} em 96 h, valor 3,2 vezes maior que o máximo obtido por *Stenotrophomonas* sp. Esse comportamento contrapõe-se diretamente à cinética de crescimento celular observada para ambas as cepas, demonstrando que a síntese da auxina é desvinculada do acúmulo celular direto.

Os valores obtidos corroboram os padrões descritos na literatura para triagens via método de Salkowski. Em linhagens de *Agrobacterium*, rendimentos elevados normalmente demandam tempos extensos a 28 °C, a exemplo de Kaur *et al*. (2022) (86,9 mg L^{-1} em 7–10 dias) e Lebrazi *et al*. (2020) (74,3 mg L^{-1} em 7 dias). Já para *Stenotrophomonas*, a faixa situa-se entre 12,3 mg L^{-1} e 25,1 mg L^{-1} em cultivos de 60–72 h (Quach *et al*., 2025; Swapna e Audipudi, 2024), alcançando 77,6 mg L^{-1} somente em incubações de 10 dias (Kumari *et al*., 2025).

A quantificação de ácido indol-3-acético apresentada na Figura 3 validou os resultados colorimétricos, atestando a maior produção do fitohormônio por *Agrobacterium* sp. Embora *Stenotrophomonas* sp. tenha indicado acúmulo de compostos indólicos pelo método de Salkowski (Figura 2), a análise por HPLC comprovou a ausência quase total do composto. Essa discrepância decorre do fato de que a suplementação com L-triptofano estimula diferentes rotas biossintéticas bacterianas (Singh *et al*., 2019), promovendo a geração de múltiplos intermediários com núcleo indólico que reagem inespecificamente com o reagente colorimétrico. Consequentemente, tal comportamento ressalta a importância fundamental da adição do aminoácido precursor e evidencia a indispensabilidade da técnica cromatográfica para a

discriminação exata e quantificação seletiva da molécula pura de ácido indol-3-acético frente ao conjunto de indóis totais sintetizados no bioprocesso.

CONCLUSÃO

O ácido indol-3-acético (AIA) destaca-se como uma das principais auxinas vegetal promotora de enraizamento, divisão celular e absorção nutricional em plantas, sendo um biomarcador crucial para o desenvolvimento de bioestimulantes agrícolas sustentáveis. Os resultados obtidos demonstraram potenciais biotecnológicos distintos entre as cepas avaliadas: *Stenotrophomonas* sp. exibiu maior capacidade de acúmulo de biomassa seca (1,88 g L^{-1} em 48 h), enquanto *Agrobacterium* sp. destacou-se na síntese do fitohormônio, atingindo 56,5 mg L^{-1} de compostos indólicos totais em 96 h. Contudo, a quantificação por HPLC revelou uma concentração real de AIA igual a 25,1 mg L^{-1} para *Agrobacterium* sp., valor 2,3 vezes inferior ao ensaio colorimétrico, contra uma produção apenas residual em *Stenotrophomonas* sp.

Por fim, este trabalho atuou como uma triagem preliminar para a seleção da linhagem com maior aptidão biossintética de auxinas. A condução dos cultivos a 37 °C representou intencionalmente uma condição de estresse térmico frente à temperatura ótima descrita para ambos os gêneros (aproximadamente 28 °C), permitindo verificar a robustez metabólica das bactérias e respaldando a escolha de *Agrobacterium* sp. para etapas posteriores de otimização de bioprocessos e formulação de bioinsumos.

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-se também o apoio financeiro fornecido pela Satis Indústria e Comércio Ltda.

REFERÊNCIAS

CAMPANELLA, B.; PULIDORI, E.; ONOR, M.; PASSAGLIA, E.; TEGLI, S.; IZQUIERDO, C. G.; BRAMANTI, E. New polymeric sorbent for the solid-phase extraction of indole-3-acetic acid from plants followed by liquid chromatography − Fluorescence detector. Microchemical Journal, v. 128, p. 68-74, 2016.

HARALAKAL KEERTHI KUMARI, S.; TAMILVENDAN, K.; MUTHURAJU, R.; MALLIKARJUNA GOWDA, A. P.; SARALA KUMARI, J.; NAGARAJU, K. Exploring Multifunctional PGPR from Rhizosphere, Rhizoplane and Root Nodules of Shankapushpi (Clitoria ternatea L.). Journal of Advances in Microbiology, v. 25, n. 10, p. 88-103, 2025.

KAUR, J.; MUDGAL, G.; CHAND, K.; SINGH, G. B.; PERVEEN, K.; BUKHARI, N. A.; DEBNATH, S.; MOHAN, T. C.; CHARUKESI, R.; SINGH, G. An exopolysaccharide-producing novel Agrobacterium pusense strain JAS1 isolated from snake plant enhances plant growth and soil water retention. Scientific Reports, v. 12, art. 21251, p. 1-19, 2022.

LEBRAZI, S.; NIEHAUS, K.; BEDNARZ, H.; FADIL, M.; CHRAIBI, M.; FIKRI-BENBRAHIM, K. Screening and optimization of indole-3-acetic acid production and phosphate solubilization by rhizobacterial strains isolated from Acacia cyanophylla root nodules and their effects on its plant growth. Journal of Genetic Engineering and Biotechnology, v. 18, n. 1, p. 1-13, 2020.

QUACH, N. T.; NGUYEN, T. T. A.; VU, T. H. N.; LE, T. T. X.; NGUYEN, T. T. L.; CHU, H. H.; PHI, Q. T. Phenotypic and genomic analysis deciphering plant growth promotion and oxidative stress alleviation of Stenotrophomonas sepilia ZH16 isolated from rice. Microbiology, v. 94, n. 1, p. 38-49, 2025.

RIBEIRO, A. A. P.; PINHEIRO, T. M. A.; ROSSI, I.; SILVA, G. M.; OLIVEIRA, R. S.; SOUZA, F. A. Insights into using Kosakonia oryzae AG15 in liquid formulations containing sodium alginate, glycerol, and gum arabic for the sustainable development of Phaseolus vulgaris L. 3 Biotech, v. 15, n. 10, art. 371, p. 1-14, 2025.

SINGH, M.; KUMAR, A.; PANDEY, K. D. Biochemical and molecular identification of Solanum lycopersicum L. temperature tolerant bacterial endophytes. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, v. 22, art. 101409, p. 1-13, 2019.

SONNLEITNER, B.; LOCHER, G.; FIECHTER, A. Biomass determination. Journal of Biotechnology, v. 25, n. 1-2, p. 5-22, 1992.

SWAPNA, G.; AUDIPUDI, A. V. Physiological and biochemical attributes of an endophyte Stenotrophomonas maltophila, AVSW 1 isolated from chilli on PGP of tomato. Current Agriculture Research Journal, v. 12, n. 2, p. 873-889, 2024.

SZKOP, M.; BIELAWSKI, W. A simple method for simultaneous RP-HPLC determination of indolic compounds related to bacterial biosynthesis of indole-3-acetic acid. Antonie van Leeuwenhoek, v. 103, n. 3, p. 683-691, 2013.

VASQUES, N. C.; CEREZINI, P.; NOGUEIRA, M. A.; HUNGRIA, M. Bioprospecção de microrganismos para o uso em bioinsumos: métodos para triagem inicial de bioativos visando à nutrição de plantas e à tolerância a estresses abióticos e bióticos. 1. ed. Londrina, PR: Embrapa Soja, 38 p., 2024.

EIXO TEMÁTICO

Processos de Separação

17 trabalhos publicados

ANÁLISE COMPOSICIONAL DO PERFIL QUÍMICO DO ÓLEO ESSENCIAL DE FOLHAS DE PITANGA (*Eugenia uniflora*) OBTIDO POR HIDRODESTILAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

[1] Laura P. M. Furbino, [2] Marina S. Pereira e [2]Sarah O. Altino

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Professor 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: sarah.arvelos@ufu.br

RESUMO. A otimização da extração de óleos essenciais concentra-se no rendimento, deixando em segundo plano o efeito das condições operacionais sobre o perfil químico, que muitas vezes determina o valor do produto. Este trabalho trata o perfil do óleo de folhas de pitanga (*Eugenia uniflora*), obtido por hidrodestilação assistida por micro-ondas, como resposta composicional às variáveis de um planejamento composto central. Após transformação por razão logarítmica, a variação foi avaliada por PERMANOVA sobre distância de Aitchison e decomposta em balanços interpretáveis, validados por permutação. Tempo e razão líquido/sólido mostraram-se determinantes ($p<0,04$; $R^2=0,40$), enquanto a potência não teve efeito: prolongar a extração e elevar a proporção de água enriquecem o perfil em hidrocarbonetos, e razões menores preservam o epóxido de selina. A dominância das selinas permaneceu invariante — de modo que a abordagem composicional distingue o que no perfil é robusto do que o processo modula.
Palavras-Chave: quimiometria, sesquiterpenos, dados composicionais, permutação, hidrodestilação.

INTRODUÇÃO

A otimização de processos de extração de óleos essenciais consolidou-se em torno do planejamento de experimentos e da metodologia de superfície de resposta (RSM), que ajusta um modelo polinomial de uma resposta escalar — quase sempre o rendimento — às variáveis operacionais. O planejamento composto central acoplado à RSM tornou-se, em particular, o padrão de fato na literatura recente de hidrodistilação assistida por micro-ondas, com sucesso documentado na definição de condições ótimas de tempo, potência e razão líquido/sólido para as mais diversas matrizes vegetais (PRIYADARSHINI *et al*., 2026; MOHANTY *et al*., 2026). Toda a robustez desse arcabouço, contudo, é dirigida a uma única resposta agregada, deixando em segundo plano aquela que frequentemente determina o valor do produto: o perfil químico do extrato, um vetor de dezenas de compostos resolvido por cromatografia gasosa. Quando esse perfil é enfim considerado, o tratamento habitual ou o reduz a poucos indicadores somados — teor de oxigenados, razão entre classes — ou aplica estatística multivariada convencional diretamente sobre os percentuais de área. Em ambos os casos, ignora-se uma particularidade estrutural do dado cromatográfico.

Essa particularidade é a natureza composicional do dado: percentuais de área somam 100% e carregam apenas informação relativa, sujeita à restrição de soma constante. Métodos multivariados convencionais, concebidos para variáveis livres, produzem correlações espúrias quando aplicados diretamente a esses valores — limitação hoje bem reconhecida na literatura estatística (GREENACRE, 2021), porém ainda pouco incorporada à engenharia de processos de extração. O arcabouço próprio para esse tipo de dado, a análise composicional, é apresentado na seção seguinte.

Sua adoção habilita perguntas que a otimização do rendimento não alcança: se as condições operacionais reorganizam a assinatura química como um todo e, mais especificamente, quais contrastes entre classes de compostos são de fato modulados pelo processo. A primeira pergunta pode ser respondida de forma não-paramétrica pela análise de variância multivariada por permutação (PERMANOVA), que particiona a variabilidade do perfil sobre uma matriz de distâncias adequada e obtém significância por reamostragem, sem supor normalidade multivariada (ANDERSON, 2001) — propriedade valiosa quando o número de experimentos é pequeno, como em um planejamento composto central.

Este trabalho aplica esse arcabouço à extração de óleo essencial por hidrodestilação assistida por micro-ondas. Em vez de modelar apenas o rendimento, trata o perfil cromatográfico completo como resposta composicional das variáveis operacionais, combinando transformação por razão logarítmica, decomposição em

balanços interpretáveis, teste por permutação e agrupamento não supervisionado de compostos. O objetivo é demonstrar, em um caso concreto de engenharia química, como a análise composicional pode inovar na leitura de processos de extração, distinguindo o que no perfil químico é robusto do que é efetivamente governado pelas condições de operação.

Fundamentos Teóricos

Dados composicionais e a transformação log-razão: Percentuais de área cromatográfica pertencem a uma classe particular de dados: por somarem um total fixo (100%), carregam apenas informação relativa. A consequência é contraintuitiva para quem está habituado a variáveis livres. Se um composto majoritário aumenta, todos os demais necessariamente diminuem em termos percentuais, ainda que suas quantidades absolutas não tenham mudado — a restrição de soma constante impõe correlações negativas artificiais entre os componentes. Aplicar correlação de Pearson, distância euclidiana ou os métodos que delas derivam diretamente sobre esses percentuais leva, por isso, a conclusões espúrias (AITCHISON, 1982; GREENACRE, 2021). A solução consiste em analisar não os valores, mas as razões entre eles, que são imunes ao efeito do fechamento. Na prática, tomam-se logaritmos dessas razões; a transformação por razão logarítmica centrada (CLR) expressa cada componente como o logaritmo de sua proporção em relação à média geométrica de todos os componentes da amostra (dada pela Equação 1), transportando os dados do espaço restrito da composição para o espaço real, onde a estatística multivariada usual volta a ser válida.

Para uma composição de D componentes $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_D)$, a coordenada CLR do componente i é:

$$CLR(x_i) = ln\frac{x_i}{g(\boldsymbol{x})}, g(\boldsymbol{x}) = \left(\prod_{j=1}^{D} x_j\right)^{1/D} \quad (1)$$

na qual $g(\mathbf{x})$é a média geométrica de todos os D componentes da amostra. Cada componente é expresso como o logaritmo de sua proporção em relação a essa média geométrica (EGOZCUE *et al*., 2003).

Análise de componentes principais composicional: A análise de componentes principais (PCA) é familiar como ferramenta de redução de dimensionalidade: ela encontra as direções de maior variância em um conjunto de variáveis e projeta as amostras nessas direções, permitindo visualizar em duas dimensões um sistema originalmente com muitas. Aplicada a dados composicionais, a PCA requer apenas um pré-requisito: ser conduzida sobre os dados já transformados por log-razão, e não sobre os percentuais crus (AITCHISON; GREENACRE, 2002). A distância entre amostras no gráfico resultante passa a ser a distância de Aitchison (a distância euclidiana calculada no espaço log-razão), que possui a propriedade desejável de não se alterar quando se removem ou adicionam componentes à análise. O biplot assim obtido exibe simultaneamente as amostras (como pontos) e os compostos (como vetores), oferecendo um retrato exploratório de quais componentes governam a variância e de como as amostras se distribuem em relação a eles.

Balanços (coordenadas de razão logarítmica isométrica): Enquanto a CLR trata cada componente individualmente, é frequentemente mais informativo contrastar grupos de componentes definidos por conhecimento do domínio. As coordenadas de razão logarítmica isométrica (ILR) permitem essa descrição; quando uma coordenada ILR é construída como o contraste entre dois grupos de componentes, ela é denominada balanço (EGOZCUE *et al*., 2003). Um balanço mede para que lado a composição pende entre os dois grupos, resumindo esse contraste em um único valor escalar. Para um grupo com $r$componentes no numerador e outro com s componentes no denominador, o balanço b é dado por:

$$b = \sqrt{\frac{r\,s}{r+s}}\,\ln\frac{g(\mathbf{x}_+)}{g(\mathbf{x}_-)} \quad (2)$$

em que $g(\mathbf{x}_+)$e $g(\mathbf{x}_-)$são as médias geométricas dos componentes dos grupos do numerador e do denominador, respectivamente, e o fator $\sqrt{rs/(r+s)}$ normaliza a coordenada. A analogia útil é a de uma balança de dois pratos: de um lado, um conjunto de compostos; do outro, outro conjunto; o valor de b quantifica o desequilíbrio entre eles. Organizando esses contrastes de forma hierárquica, segundo relações químicas conhecidas — por exemplo, sesquiterpenos hidrocarbonetos *versus* oxigenados; ou, dentro de um mesmo esqueleto, a forma reduzida *versus* a oxidada —, a composição é re-expressa em um pequeno número de balanços interpretáveis. Cada balanço é uma variável escalar comum, que pode ser modelada pelas mesmas ferramentas de regressão e análise de variância já familiares na engenharia.

Cabe notar que a descrição composicional completa de uma (sub)composição de D componentes requer $D-1$ balanços ortonormais, que juntos esgotam sua variabilidade. Neste trabalho, contudo, não se buscou essa base completa: definiram-se apenas os três balanços de interesse químico direto — o contraste entre sesquiterpenos hidrocarbonetos e oxigenados (b_1), entre as selinas e os demais oxigenados (b_2) e entre a cetona de selina e seu epóxido (b_3) —, que capturam os eixos de variação quimicamente interpretáveis e relevantes às

hipóteses do estudo. Trata-se de uma escolha deliberada de coordenadas ancorada na hierarquia biossintética das classes, e não de uma decomposição exaustiva.

Análise de variância multivariada por permutação (PERMANOVA): A análise de variância (ANOVA) que fundamenta a metodologia de superfície de resposta compara médias de uma variável-resposta entre condições, particionando sua variabilidade em parcelas atribuíveis a cada fator e ao erro, e julga a significância por comparação com a distribuição F, que pressupõe normalidade. A PERMANOVA é a extensão multivariada desse raciocínio (ANDERSON, 2001): em vez de uma resposta escalar, ela analisa o perfil inteiro de cada amostra, trabalhando diretamente sobre a matriz de distâncias (aqui, a distância de Aitchison) entre todas as amostras. A variabilidade total dos perfis é particionada, de modo análogo à ANOVA, em uma pseudo-soma de quadrados associada a cada fator e a um resíduo, produzindo uma pseudo-estatística F. A diferença essencial está na obtenção da significância: como não se pode assumir uma distribuição teórica para perfis multivariados, o valor-p é estimado por permutação — os rótulos das amostras são embaralhados aleatoriamente milhares de vezes, e a fração de embaralhamentos que produz um efeito tão ou mais forte que o observado fornece o valor-p empírico. O procedimento dispensa, assim, suposições distribucionais e é particularmente adequado a conjuntos experimentais de dimensão reduzida.

METODOLOGIA

Extração e análise cromatográfica

As folhas de *Eugenia uniflora* foram secas, moídas e submetidas à hidrodestilação assistida por micro-ondas em extrator de bancada. As variáveis operacionais — tempo de extração (t), potência do micro-ondas (P) e razão líquido/sólido (L/S) — foram investigadas segundo um planejamento composto central com pontos axiais e três réplicas no ponto central, totalizando 17 corridas independentes. As faixas estudadas de t, P e L/S foram, respectivamente de 33–87 min, 292–508 W, 5,88–22) O óleo essencial de cada corrida foi recuperado por partição líquido-líquido e teve seu perfil químico determinado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), com identificação dos compostos por comparação com biblioteca espectral. O rendimento global e o teor relativo de cada composto (percentual de área) foram registrados como respostas.

Tratamento composicional dos dados

O tratamento dos dados foi conduzido em Python (NumPy, pandas, SciPy) sobre a matriz de percentuais de área de 17 corridas. Como esses percentuais somam 100%, são dados composicionais. Adotou-se, portanto, o arcabouço da análise composicional.

A matriz de dados foi preparada em três etapas. Primeiro, excluíram-se os picos não identificados pela biblioteca espectral. Em seguida, quando um mesmo composto foi atribuído a mais de um pico dentro de uma corrida, os respectivos teores foram somados, de modo que cada substância contribuísse com um único valor de área — procedimento aplicado a um pequeno conjunto de sesquiterpenos que recorrentemente apareceram em picos múltiplos: óxido de cariofileno, β-elemeno, espatulenol, γ-elemeno, germacrona e neointermedeol. O espatulenol, por exemplo, foi atribuído pela biblioteca à mesma designação em picos distintos ao longo do cromatograma, cujos teores foram reunidos em um só valor. Essa consolidação afetou apenas três sesquiterpenos de forma expressiva (β-elemeno, espatulenol e óxido de cariofileno) e realocou, em média, menos de 2% da composição por corrida, sem impacto sobre os compostos majoritários que sustentam as análises subsequentes. Retiveram-se então apenas os compostos presentes em ao menos 14 das 17 corridas, definindo um núcleo de constituintes consistentes e reprodutíveis. Por fim, os zeros remanescentes — entendidos não como ausência real do composto, mas como teores abaixo do limite de detecção do equipamento — foram tratados por substituição multiplicativa (MARTÍN-FERNÁNDEZ; BARCELÓ-VIDAL; PAWLOWSKY-GLAHN, 2003). Ou seja, como a análise composicional se apoia em logaritmos de razões, indefinidos para valor nulo, cada zero foi substituído por um valor positivo pequeno, com reajuste proporcional dos demais componentes, de modo a preservar as razões entre os teores observados. A subcomposição foi então transformada por razão logarítmica centrada (CLR), que remove a restrição de soma constante e recupera a estrutura de covariância legítima do dado (AITCHISON, 1982).

Compostos aromáticos de baixo tempo de retenção (m-xileno, etilbenzeno e o-xileno), reconhecidos na literatura como contaminantes introduzidos durante o procedimento de isolamento de óleos essenciais — provenientes do solvente e do sistema cromatográfico — e não como metabólitos vegetais (RADULOVIĆ; BLAGOJEVIĆ, 2012), foram confirmados no branco de éter de petróleo. O m-xileno, por estar presente de forma sistemática, foi mantido no conjunto apenas por completude, desconsiderando-se sua interpretação química. A Tabela 1 mostra os constituintes do núcleo composicional.

A transformação CLR emprega a média

geométrica de todos os constituintes da amostra como referência; a rigor, portanto, a manutenção do m-xileno afeta os valores transformados dos demais compostos. Verificou-se, contudo, que esse efeito é desprezível para as conclusões do estudo. O deslocamento que o m-xileno impõe aos valores CLR é praticamente uniforme entre os componentes — por entrar igualmente na média geométrica de todos —, cancelando-se nas distâncias entre amostras e nos contrastes log-razão. Refazendo integralmente a análise sem o m-xileno, os resultados permanecem essencialmente inalterados: os efeitos do tempo ($p = 0,024$) e da razão líquido/sólido ($p = 0,034$) mantêm-se significativos e a potência permanece sem efeito, com variações de R^2 inferiores a 0,01; o balanço b_1 apresenta correlação de 0,9997 com o obtido na presença do contaminante, e o balanço b_3 — que não inclui o m-xileno em sua definição — é idêntico nas duas versões. Optou-se, assim, por manter o m-xileno no conjunto por completude e transparência de reporte, uma vez que sua remoção não altera a estrutura dos dados nem as conclusões.

Tabela 1 - Constituintes do núcleo composicional (presentes em ≥14 das 17 corridas), com classe química e teor relativo médio e desvio padrão (DP).

Composto	Classe	Grupo (balanço)	Teor médio (%)	DP
Selina-1,3,7(11)-trien-8-ona	Sesq. oxigenado	Selina — cetona (b_3)	36,24	1,82
Selina-1,3,7(11)-trien-8-ona epóxido	Sesq. oxigenado	Selina — epóxido (b_3)	21,73	2,07
Espatulenol	Sesq. oxigenado	Outros oxigenados	6,38	0,83
β-Elemeno	Sesq. hidrocarboneto	Hidrocarbonetos	4,83	0,97
Cariofileno	Sesq. hidrocarboneto	Hidrocarbonetos	3,32	0,56
Germacreno B	Sesq. hidrocarboneto	Hidrocarbonetos	3,30	1,64
Óxido de cariofileno	Sesq. oxigenado	Outros oxigenados	3,25	0,64
Germacrona	Sesq. oxigenado	Hidrocarbonetos	2,68	0,19
Biciclogermacreno	Sesq. hidrocarboneto	Hidrocarbonetos	2,67	1,55
Germacreno D	Sesq. hidrocarboneto	Hidrocarbonetos	1,39	0,70
γ-Elemeno	Sesq. hidrocarboneto	Hidrocarbonetos	1,16	0,76
Neointermedeol	Sesq. oxigenado	Outros oxigenados	1,13	0,38
β-Selileno	Sesq. hidrocarboneto	Hidrocarbonetos	0,77	0,17
β-Elemenona	Sesq. oxigenado	Outros oxigenados	0,49	0,17
m-Xileno	Contaminante	-	0,49	0,40
cis-Eudesma-6,11-dieno	Sesq. hidrocarboneto	Hidrocarbonetos	0,24	0,12

Fonte: As autoras (2026).

Modelagem, teste de hipótese e agrupamento

Para avaliar o efeito das variáveis operacionais sobre o perfil químico tomado em conjunto, aplicou-se a análise de variância multivariada por permutação (PERMANOVA) sobre a matriz de distâncias de Aitchison, ajustando-se os três fatores codificados em um modelo único com partição marginal (tipo III) das somas de quadrados e 4999 permutações (ANDERSON, 2001). A partição marginal avalia a contribuição de cada fator já ajustada pelos demais, sendo independente da ordem de entrada dos termos. O teste, implementado em Python, foi adicionalmente verificado no ambiente R pela função adonis2 do pacote vegan (OKSANEN *et al*., 2024), com resultados concordantes.

Para localizar os efeitos específicos do processo, a composição foi decomposta em coordenadas de razão logarítmica isométrica, ou balanços, definidos segundo a hierarquia química das classes — cada balanço é o contraste entre as médias geométricas de dois grupos de compostos e constitui uma variável escalar interpretável (EGOZCUE *et al*., 2003). Cada balanço foi ajustado às variáveis codificadas por regressão linear; a significância de cada modelo foi verificada por teste de permutação da estatística de ajuste (5000 permutações) e a capacidade preditiva por validação cruzada *leave-one-out*.

Por fim, a organização interna do perfil foi explorada de forma não supervisionada por agrupamento hierárquico dos compostos, tomando como medida de dissimilaridade o complemento da correlação entre os perfis transformados por CLR, revelando módulos de compostos com padrões de co-variação semelhantes ao longo do planejamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização composicional do perfil volátil

A análise por CG-EM do óleo essencial de pitanga identificou, ao longo das 17 corridas do planejamento composto central, um perfil dominado por sesquiterpenos, em concordância com a assinatura química reportada para a espécie (SANTOS *et al*., 2018; ASSIS *et al*., 2020). Após a exclusão de picos não identificados e a consolidação de coeluções por tempo de retenção, 16 compostos mostraram-se presentes em ao menos 14 das 17 corridas (Tabela 1), constituindo o núcleo reproduzível submetido à análise. Desses, o m-xileno é um contaminante introduzido durante o isolamento, mantido no conjunto apenas por completude (RADULOVIĆ; BLAGOJEVIĆ, 2012), de modo que a caracterização química efetiva apoia-se em 15 constituintes.

O perfil é fortemente dominado por dois compostos: a selina-1,3,7(11)-trien-8-ona e o seu epóxido responderam, somados, por 54 a 64% do óleo total e por 74 a 82% da fração oxigenada. Essa predominância das selinas caracteriza o quimiotipo previamente descrito para a *Eugenia uniflora* estudada (DUARTE JUNIOR *et al*., 2025) e, notavelmente, manteve-se em toda a faixa experimental, apesar da ampla variação imposta às condições operacionais — um primeiro indício da robustez composicional que as análises subsequentes quantificam.

O rendimento global de óleo essencial variou de 0,30% a 0,72% (massa/massa) ao longo do planejamento,

com média de 0,51%; essa faixa fundamenta a escala de cores empregada na Figura 2, embora o foco deste trabalho recaia sobre a composição do óleo, e não sobre a quantidade extraída.

Organização dos compostos em módulos de co-variação

A estrutura interna do perfil foi explorada de forma não supervisionada por agrupamento hierárquico dos constituintes do óleo, tomando como medida de dissimilaridade o complemento da correlação entre os teores transformados por CLR (Figura 1). Os compostos organizaram-se em três módulos, isto é, grupos que tendem a variar de maneira semelhante ao longo das corridas. O módulo majoritário reúne as duas selinas e os demais sesquiterpenos oxigenados (espatulenol, óxido de cariofileno, germacrona, β-elemenona), acompanhados de alguns hidrocarbonetos (β-elemeno, β-selileno, cariofileno). Um segundo módulo agrupa, de forma nítida e separada, um conjunto de compostos quimicamente aparentados — os germacrenos (biciclogermacreno, germacreno B, germacreno D) e o cis-eudesma-6,11-dieno. O neointermedeol aparece como um ramo isolado, ligando-se aos demais apenas a grande distância, o que sugere um padrão de variação próprio.

Essa separação encontra uma possível explicação química. Os germacrenos são compostos precursores na formação de outros sesquiterpenos: sabe-se que, sob aquecimento — como o que ocorre na entrada do cromatógrafo —, o germacreno A se converte em β-elemeno e o germacreno B em γ-elemeno, por uma reação de rearranjo bem descrita na literatura (DE KRAKER *et al*., 1998; XU e DICKSCHAT, 2023). O fato de os germacrenos formarem um módulo distinto do que reúne os elemenos e as selinas é, assim, coerente com essa relação entre compostos precursores e derivados, embora a co-variação observada apenas sugira tal relação, sem comprová-la. O comportamento isolado do neointermedeol indica que sua variação segue fatores distintos dos que regem o bloco majoritário, e não foi interpretado de forma conclusiva neste trabalho.
Registra-se, por fim, que o m-xileno, mantido no conjunto apenas por completude, é um contaminante de isolamento; sua eventual associação aos demais compostos não possui significado químico e não foi interpretada.

.

Tempo e razão líquido/sólido remodelam o perfil químico

Para avaliar se as variáveis operacionais afetam o perfil químico tomado em conjunto, aplicou-se análise de variância multivariada por permutação (PERMANOVA) sobre a matriz de distâncias de Aitchison, ajustando os três fatores simultaneamente com partição marginal das somas de quadrados (ANDERSON, 2001). O modelo revelou efeito significativo do tempo de extração e da razão líquido/sólido sobre a composição, enquanto a potência do micro-ondas não apresentou efeito detectável (Tabela 2). Os três fatores, em conjunto, explicaram 39,9% da variância composicional, cabendo a maior parte (60,1%) ao resíduo, conforme apresentado pelo R^2. A ausência de efeito global, contudo, não é um vazio de informação: ela é coerente com a marcante estabilidade da assinatura observada na caracterização, em que a dominância das selinas se manteve em toda a faixa experimental. A leitura que emerge é a de um perfil composicionalmente robusto em sua estrutura global — o que não exclui, como se demonstra adiante, que contrastes específicos entre classes de compostos respondam ao processo.

O resultado estabelece que a extração por micro-ondas não é neutra sobre a química do óleo: dois dos três parâmetros operacionais deslocam o perfil de forma estatisticamente detectável. A magnitude desse controle, contudo, é moderada — os efeitos de processo respondem por cerca de 40% da variabilidade, e a fração residual elevada indica que a maior parte da variação entre corridas não é atribuível às condições estudadas, refletindo tanto a variabilidade experimental quanto a estabilidade intrínseca do quimiotipo. Essa combinação — efeito real, porém parcial — é o pano de fundo que a decomposição em balanços, apresentada a seguir, resolve em contrastes específicos.

A análise de componentes principais sobre os dados CLR (Figura 2) torna visível essa estrutura: as duas primeiras componentes concentram 82,6% da variância total, mas a dispersão das corridas ao longo delas reflete sobretudo a variação residual, sem que as condições operacionais imponham uma separação visualmente organizada no plano PC1×PC2. As corridas de menor tempo de extração (R1, R3, R4) situam-se à margem da nuvem principal, coerentemente com o efeito significativo do tempo detectado no teste, ainda que a leitura desse efeito seja mais bem resolvida pelos balanços do que pela projeção de máxima variância.

Tabela 2- PERMANOVA do perfil químico (distância de Aitchison; partição marginal; 4999 permutações).

Fonte de variação	gl	SQ	R^2	pseudo-F	p
Tempo (x_1)	1	18,69	0,189	4,10	0,024
Potência (x_2)	1	3,78	0,038	0,83	0,418
Razão L/S (x_3)	1	16,95	0,172	3,72	0,033
Resíduo	13	59,26	0,601		
Total	16	98,69	1,000		

Fonte: As autoras (2026).

O processo modula dois balanços específicos

Estabelecido que o tempo e a razão líquido/sólido deslocam o perfil químico global (Tabela 2), resta identificar *onde* residem esses efeitos. A decomposição da composição em coordenadas de balanço log-razão isométrico (ILR), definidas segundo a hierarquia química das classes (EGOZCUE *et al.*, 2003), localiza-os em dois contrastes específicos, ambos com significância confirmada por teste de permutação (Figura 3). É importante salientar que os valores de p na Figura 3 referem-se ao teste de permutação do ajuste (5000 permutações). Ambos os balanços são coordenadas de razão logarítmica isométrica (ILR) definidas pela hierarquia química das classes.

O balanço entre sesquiterpenos hidrocarbonetos e oxigenados (b_1) respondeu positivamente ao tempo de extração e à razão L/S ($p = 0{,}021$): extrações mais longas e com maior proporção de água deslocam o perfil no sentido dos hidrocarbonetos, reduzindo relativamente a fração oxigenada. Esse comportamento é coerente com a maior exposição dos compostos oxigenados, mais polares, à fase aquosa: durante a hidrodestilação, os constituintes oxigenados tendem a se particionar preferencialmente para o hidrolato por meio de ligações de hidrogênio com a água, sendo essa perda favorecida por maiores volumes de água e tempos de contato mais longos (CAMPOS *et al.*, 2024).

O segundo contraste, interno ao composto majoritário, opôs a cetona de selina ao seu epóxido (b_3) e respondeu exclusivamente à razão L/S ($p = 0{,}013$): maiores volumes de água deslocam o balanço em favor da cetona. O mesmo princípio de partição oferece uma explicação plausível — o epóxido, mais oxigenado e polar que a cetona correspondente, é o mais suscetível a se perder para a fase aquosa à medida que a razão L/S aumenta. Trata-se de uma hipótese mecanística consistente com os dados, embora não demonstrada diretamente por este estudo, uma vez que a composição do hidrolato não foi analisada.

Em conjunto, os dois balanços significativos traduzem, em termos químicos interpretáveis, o efeito global detectado pelo PERMANOVA: o tempo e a razão líquido/sólido ajustam o equilíbrio entre hidrocarbonetos e oxigenados e o grau de oxidação do composto dominante, ao passo que a identidade de quimiotipo — a predominância das selinas — permanece o traço estável do perfil, não modulado pelo processo.

CONCLUSÃO

A aplicação da análise composicional ao perfil químico do óleo essencial de pitanga extraído por hidrodestilação assistida por micro-ondas mostrou que a técnica não é neutra sobre a química do produto: o tempo de extração e a razão líquido/sólido deslocam de forma estatisticamente significativa a composição do óleo, enquanto a potência do micro-ondas não exerce efeito detectável. Esse controle, porém, é moderado — os fatores operacionais respondem por cerca de 40% da variância composicional — e opera sobre um perfil cuja identidade de quimiotipo, marcada pela predominância das selinas, permanece invariante.

A decomposição em balanços log-razão traduziu esse efeito global em dois contrastes químicos interpretáveis e independentemente validados: o equilíbrio entre sesquiterpenos hidrocarbonetos e oxigenados, governado pelo tempo e pela razão líquido/sólido, e o grau de oxidação do composto majoritário, governado pela razão líquido/sólido. A organização não supervisionada dos compostos, por sua vez, recuperou módulos de co-variação coerentes com a rota biossintética dos sesquiterpenos, oferecendo uma leitura estrutural do perfil que a modelagem por resposta escalar não alcança.

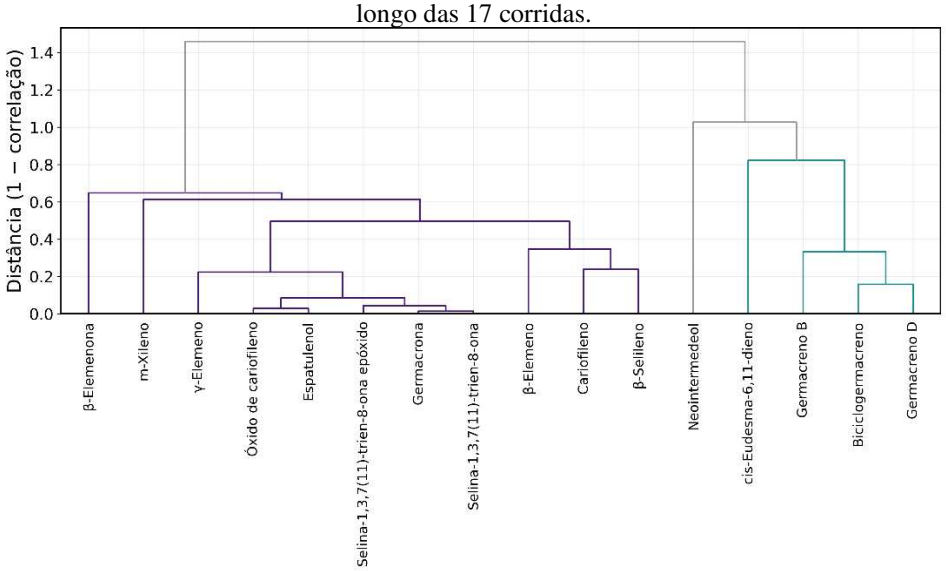
Do ponto de vista metodológico, o trabalho demonstra que o arcabouço composicional — transformação log-razão, teste multivariado por permutação, balanços interpretáveis e agrupamento não supervisionado — permite ir além da otimização do rendimento, distinguindo quais parâmetros operacionais modulam o perfil químico, em que medida, e sobre quais contrastes específicos. É uma abordagem rigorosa e transferível a outros processos de extração nos quais a resposta de interesse é a composição completa do produto, e não apenas a quantidade obtida.

Como desdobramento, a análise da composição do hidrolato permitiria testar diretamente a hipótese de partição levantada para o balanço cetona/epóxido, fechando o balanço de massas entre as fases oleosa e aquosa e consolidando a compreensão mecanística do efeito da razão líquido/sólido sobre a qualidade do óleo.

AGRADECIMENTOS

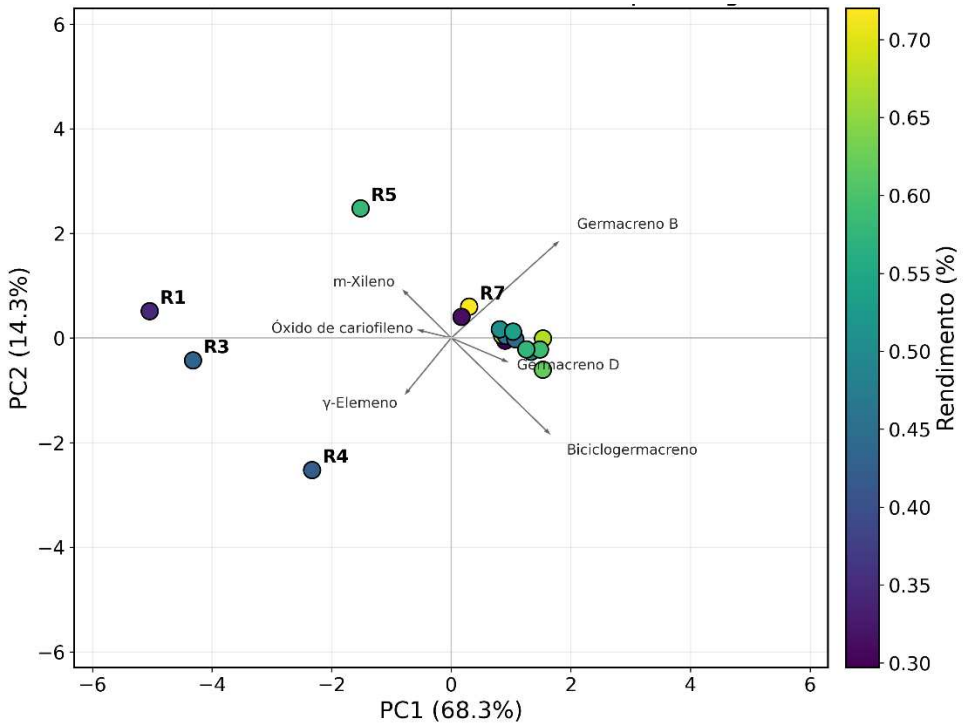
O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores agradecem também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro concedido a esta pesquisa.

Figura 1 - Módulos de co-variação dos constituintes do óleo essencial de pitanga obtido por MAHD. Dendrograma de agrupamento hierárquico (ligação média) dos 15 compostos do núcleo (+ 1 contaminante=m-Xilene), tendo como dissimilaridade o complemento da correlação entre os perfis transformados por razão logarítmica centrada (CLR) ao longo das 17 corridas.



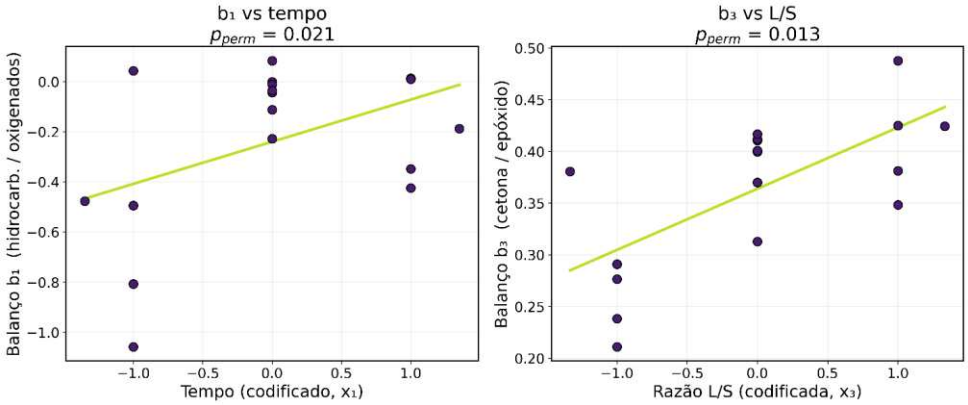
Fonte: As autoras (2026).

Figura 2 - Análise de componentes principais das 17 corridas MAHD sobre os teores transformados por razão logarítmica centrada (CLR). Cada ponto representa uma corrida, colorido pelo rendimento de óleo essencial (%); as setas indicam os compostos de maior contribuição às duas primeiras componentes.



Fonte: As autoras (2026).

Figura 3 - Efeitos das condições operacionais sobre os balanços significativos, com reta de ajuste linear. À esquerda, o balanço b_1 (sesquiterpenos hidrocarbonetos/oxigenados) em função do tempo de extração codificado (x_1); à direita, o balanço b_3 (cetona/epóxido de selina) em função da razão líquido/sólido codificada (x_3).



Fonte: As autoras (2026).

REFERÊNCIAS

AITCHISON, J. The Statistical Analysis of Compositional Data. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)**, v. 44, n. 2, p. 139–160, 1982. https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1982.tb01195.x

AITCHISON, J.; GREENACRE, M. Biplots of Compositional Data. **Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)**, v. 51, n. 4, p. 375–392, 2002. https://doi.org/10.1111/1467-9876.00275

ANDERSON, M. J. A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. **Austral Ecology**, v. 26, n. 1, p. 32–46, 2001. https://doi.org/10.1111/j.1442-9993.2001.01070.x

ASCARI, J. et al. Selina-1,3,7(11)-trien-8-one and Oxidoselina-1,3,7(11)-trien-8-one from *Eugenia uniflora* Leaf Essential Oil and Their Cytotoxic Effects on Human Cell Lines. **Molecules**, v. 26, n. 3, 740, 2021. https://doi.org/10.3390/molecules26030740

ASSIS, A. L. A. de; CIPRIANO, R. R.; CUQUEL, F. L.; DESCHAMPS, C. Effect of drying method and storage conditions on the essential oil yield and composition in *Eugenia uniflora* L. leaves. **Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas**, v. 14, n. 2, p. 275–282, 2020. https://doi.org/10.17584/rcch.2020v14i2.9281

CAMPOS, D. A. *et al.* Unlocking the Potential of Hydrosols: Transforming Essential Oil Byproducts into Valuable Resources. **Molecules**, v. 29, n. 19, 4660, 2024. https://doi.org/10.3390/molecules29194660

DUARTE JUNIOR, E. B.; MOREIRA, Y. N.; PEREIRA, C. da S. B.; MARIANO JUNIOR, D. R.; CAVALCANTE, R. S.; ALVES, D. da P.; PINHEIRO, D. F. dos R.; BURGIERT, K. da S.; FONTES, I. S.; SILVA, M. E.; PEDRO, L. B.; SANTOS, A. M. dos; DAMASCENO JUNIOR, P. C.; SOUZA, M. A. A. de. Chemodiversity of Essential Oils From *Eugenia uniflora* L. Collected in Different Phytophysiognomies of the Coastal Region of Rio de Janeiro. **Chemistry & Biodiversity**, v. 22, n. 11, 2025. https://doi.org/10.1002/cbdv.202501390

EGOZCUE, J. J.; PAWLOWSKY-GLAHN, V.; MATEU-FIGUERAS, G.; BARCELÓ-VIDAL, C. Isometric Logratio Transformations for Compositional Data Analysis. **Mathematical Geology**, v. 35, n. 3, p. 279–300, 2003. https://doi.org/10.1023/A:1023818214614

GREENACRE, M. Compositional Data Analysis. **Annual Review of Statistics and Its Application**, v. 8, p. 271–299, 2021. https://doi.org/10.1146/annurev-statistics-042720-124436

MARTÍN-FERNÁNDEZ, J. A.; BARCELÓ-VIDAL, C.; PAWLOWSKY-GLAHN, V. Dealing with Zeros and Missing Values in Compositional Data Sets Using Nonparametric Imputation. **Mathematical Geology**, v. 35, n. 3, p. 253–278, 2003. https://doi.org/10.1023/A:1023866030544

MOHANTY, D. *et al*. Optimization of microwave-assisted hydrodistillation for essential oil extraction from *Cinnamomum tamala* leaves: a comparative study of response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN). **Food Chemistry**, v. 505, 148025, 2026. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2026.148025

OKSANEN, J.; SIMPSON, G. L.; BLANCHET, F. G. *et al.* **vegan: Community Ecology Package.** R package version, 2024. Disponível em: https://cran.r-project.org/web/packages/vegan/index.html.

PRIYADARSHINI, A. *et al*. Application of central composite design and response surface methodology for optimizing microwave-assisted hydrodistillation of essential oil from *Curcuma amada* rhizomes. **Industrial Crops and Products**, v. 240, 122678, 2026. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2026.122678

RADULOVIĆ, N. S.; BLAGOJEVIĆ, P. D. The Most Frequently Encountered Volatile Contaminants of Essential Oils and Plant Extracts Introduced During the Isolation Procedure: Fast and Easy Profiling. **Phytochemical Analysis**, v. 23, n. 2, p. 131–142, 2012. https://doi.org/10.1002/pca.1334

SANTOS, J. F. S.; ROCHA, J. E.; BEZERRA, C. F.; NASCIMENTO SILVA, M. K.; MATOS, Y. M. L. S.; FREITAS, T. S.; SANTOS, A. T. L.; CRUZ, R. P.; MACHADO, A. J. T.; RODRIGUES, T. H. S.; BRITO, E. S.; SALES, D. L.; DE OLIVEIRA ALMEIDA, W.; DA COSTA, J. G. M.; COUTINHO, H. D. M.; MORAIS-BRAGA, M. F. B. Chemical composition, antifungal activity and potential anti-virulence evaluation of the *Eugenia uniflora* essential oil against *Candida* spp. **Food Chemistry**, v. 261, p. 233–239, 2018. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.015

XU, H.; DICKSCHAT, J. S. Germacrene B – a central intermediate in sesquiterpene biosynthesis. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 19, p. 186–203, 2023. https://doi.org/10.3762/bjoc.19.18

DE KRAKER, J.-W.; FRANSSEN, M. C. R.; DE GROOT, A.; KÖNIG, W. A.; BOUWMEESTER, H. J. (+)-Germacrene A Biosynthesis: The Committed Step in the Biosynthesis of Bitter Sesquiterpene Lactones in Chicory. **Plant Physiology**, v. 117, n. 4, p. 1381–1392, 1998. https://doi.org/10.1104/pp.117.4.1381

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DO ENVELHECIMENTO ACELERADO EM SOLUÇÃO E SUSPENSÃO POLIMÉRICA VIA REOLOGIA E ATENUAÇÃO DE RAIOS GAMA

[1]Pedro Topasso Sertoro, [1]Gabriela Cristina Oliveira Santos, [2]Flávia Marques Fagundes, [2]Fran Sérgio Lobato, [2]João Jorge Ribeiro Damasceno, [2]Fábio de Oliveira Arouca

[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, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

e-mail: pedro.sertoro@ufu.br

RESUMO. O envelhecimento compromete a integridade de fluidos aquosos de perfuração, mas o papel da fase sólida nessa degradação é pouco explorado. Este trabalho comparou o comportamento reológico de uma solução de goma xantana e de uma suspensão dessa solução com carbonato de cálcio, ambas envelhecidas a temperatura ambiente e 65 °C, por 24 e 72 horas. Os dados, ajustados à Lei de Potência, mostraram que o envelhecimento acelerado reduz o índice de consistência em ambas as formulações, mas de forma menos acentuada na suspensão, sobretudo após 72 horas, a ponto de superar a formulação sem sólidos nessa condição. Esse resultado sugere que a interação entre o $CaCO_3$ e a rede polimérica atenua a degradação da goma xantana. Compreender essa interação sólido-polímero fornece subsídios para formulações mais resistentes ao estresse térmico.

Palavras-Chave: sedimentação, comportamento reológico, viscosificante, envelhecimento térmico, técnica de atenuação de raios gama.

INTRODUÇÃO

A contínua demanda por desenvolvimento econômico e tecnológico mantém o petróleo como um pilar essencial na matriz energética global. Para garantir a viabilidade e a segurança operacional da extração desse recurso, a perfuração de poços requer a utilização de fluidos com alta estabilidade sob condições de confinamento prolongado. Dentre as categorias existentes (aquosos, gasosos e não aquosos), os fluidos à base de água possuem grande destaque. Formulados majoritariamente com água e aditivos químicos, como biopolímeros e amidos modificados, eles são vitais para a integridade do poço e o transporte de cascalhos gerados pela broca. A adição de agentes espessantes, a exemplo da goma xantana, é um fator crucial para conferir a viscosidade necessária e manter as partículas sólidas adequadamente suspensas durante as mais diversas etapas operacionais (Akpan *et al.*, 2020).

No entanto, a manutenção das características físico-químicas desses fluidos aquosos representa um desafio contínuo. Ao longo da perfuração, o sistema frequentemente enfrenta períodos de estagnação, como em paradas operacionais ou após etapas de cimentação. Durante esses intervalos de repouso, a ação do tempo é o fator determinante para o envelhecimento natural do fluido. Esse envelhecimento temporal induz modificações e a degradação estrutural progressiva das cadeias poliméricas dos aditivos empregados, acarretando um declínio nas propriedades reológicas (Farias *et al.*, 2010). Para viabilizar o estudo preditivo dessas falhas em laboratório, a literatura emprega a elevação da temperatura estritamente como um agente acelerador desse processo, antecipando a degradação que ocorreria ao longo do tempo (Apostolidou *et al.*, 2022).

Além disso, a presença de partículas sólidas, como o carbonato de cálcio, não atua apenas de forma passiva como agente obturante. A dispersão de sólidos suspensos interage diretamente com a matriz polimérica, alterando a resposta reológica da rede tridimensional e, consequentemente, a sua suscetibilidade à degradação térmica. Estudos consolidados em reologia de suspensões demonstram que a incorporação de fases sólidas adequadas cria pontos de ancoragem mecânica para as macromoléculas. Esse efeito sinérgico ajuda a mitigar o colapso estrutural da rede polimérica, atenuando a degradação da viscosidade sob altas temperaturas (Caenn *et al.*, 2017; Mewis e Wagner, 2012). Ainda assim, como resultado da degradação térmica global ao longo do tempo, observa-se uma acelerada separação de fases e a perda da capacidade de suporte de sólidos, o que agrava

os riscos operacionais, podendo gerar instabilidade mecânica, elevação excessiva do torque e o aprisionamento da coluna de perfuração (Fagundes *et al.*, 2019).

Para reduzir esses problemas e otimizar as operações, torna-se imprescindível o emprego de metodologias analíticas precisas para avaliar a tendência à sedimentação. Enquanto as abordagens tradicionais exigem a retirada destrutiva de amostras, o que perturba a configuração física do meio, a Técnica de Atenuação de Radiação Gama (TARG) desponta como uma alternativa não invasiva e em tempo real (Silva *et al.*, 2014; Fagundes *et al.*, 2019). Por meio da atenuação da radiação transmitida, a TARG permite estimar a distribuição dos sólidos ao longo da coluna do fluido, revelando tanto a cinética de sedimentação quanto o grau de compactação do sedimento formado, sem alterar a estrutura do sistema (Moreira *et al.*, 2012; Santos *et al.*, 2018; Fagundes *et al.,* 2021).

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo investigar a influência do envelhecimento e da presença de fase particulada na estabilidade e no comportamento reológico de fluidos de perfuração aquosos. A hipótese central é que a interação entre a partícula sólida e o polímero desempenha um papel determinante na resposta estrutural da matriz ao envelhecimento, influenciando diretamente a preservação da viscosidade e a dinâmica de separação de fases. Para testar essa premissa, avaliaram-se comparativamente as propriedades reológicas de uma solução polimérica base (água e goma xantana) em relação a uma suspensão completa (água, goma xantana e carbonato de cálcio), submetendo ambos os sistemas às mesmas condições de envelhecimento: 24 horas e 72 horas, sob temperatura ambiente e a 65 °C em estufa. A partir da integração desses ensaios reológicos com o monitoramento da sedimentação via TARG, buscou-se fornecer um embasamento experimental para a otimização de formulações, subsidiando a aplicação desta metodologia em protocolos preditivos de controle de qualidade na indústria de óleo e gás.

METODOLOGIA

Para a realização dos ensaios experimentais, os sistemas aquosos foram formulados a partir de água destilada, empregando a goma xantana como agente viscosificante principal. Nas amostras contendo fase sólida dispersa, utilizou-se o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), atuando como agente adensante e obturante. O sólido possuía granulometria 2-44 µm, uma especificação comumente aplicada em operações voltadas para a perfuração de reservatórios que possuem permeabilidade variando de 500 a 3000 mD (Waldmann *et al.*, 2009).

O procedimento prático teve início com a adição da goma xantana à água destilada. O processo foi conduzido sob agitação mecânica contínua por meio do equipamento RW 20 DZM.n (IKA Labortechnik, Figura 1). A velocidade de rotação foi elevada gradativamente para assegurar a total homogeneização da mistura, originando uma solução de goma xantana com concentração de 2% em massa. A fim de garantir a completa hidratação das macromoléculas do polímero, a solução foi mantida em repouso por um período de 24 horas (Bicalho, 2015).

Figura 1 – Agitador RW 20 DZM.n, IKA Labortechnik.



Fonte: elaborado pelos autores.

Como a presente pesquisa avalia comparativamente o sistema sem e com a presença de sólidos, a formulação final seguiu duas rotas. Uma fração dessa solução polimérica base foi separada para os ensaios de envelhecimento e reologia. Na parcela restante, procedeu-se à adição gradativa do $CaCO_3$ sob agitação ininterrupta, assegurando a dispersão das partículas até a obtenção de uma suspensão final caracterizada por uma concentração volumétrica de sólidos de 10%.

Condições de envelhecimento

Para a avaliação dos efeitos isolados e combinados do tempo e da temperatura, procedeu-se ao fracionamento dos fluidos recém-preparados. A suspensão contendo a fase particulada foi distribuída em três provetas de 500 mL (Figura 2), dedicadas exclusivamente ao monitoramento da sedimentação. Paralelamente, para a condução dos ensaios reológicos comparativos, fracionou-se tanto a solução polimérica base (sem sólidos, Figura 3) quanto a suspensão completa (com sólidos) em béqueres de 250 mL (Figura 4), destinando-se três recipientes para cada formulação.

Todos os frascos foram hermeticamente selados utilizando camadas de filme polimérico e papel alumínio, com o objetivo de inibir qualquer perda de massa por evaporação da água.

Figura 2 – Fluidos para análise de sedimentação.



Fonte: elaborado pelos autores.

Figura 3 – Fluidos para análise reológica sem sólidos.



Fonte: elaborado pelos autores.

Figura 4 – Fluidos para análise reológica com sólidos.



Fonte: elaborado pelos autores.

A etapa de envelhecimento térmico acelerado foi executada no interior de uma estufa da marca Quimis (Figura 5), equipamento previamente adaptado para proporcionar um monitoramento preciso, operando com a temperatura fixada em 65 °C.

Figura 5 – Estufa Quimis, utilizada para envelhecimento térmico.



Fonte: elaborado pelos autores.

Para abranger todas as variáveis propostas no estudo, a exposição ao envelhecimento seguiu a mesma dinâmica tanto para as avaliações de sedimentação (provetas) quanto para as análises reológicas (béqueres), configurando-se da seguinte forma:

(i) Amostra 1: mantida fora da estufa, em temperatura ambiente, submetida a medições iniciais após 24 horas de repouso e, de forma sequencial, avaliada novamente após atingir 72 horas;
(ii) Amostra 2: envelhecida no interior da estufa pelo período contínuo de 24 horas;
(iii) Amostra 3: envelhecida no interior da estufa pelo período contínuo de 72 horas.

Análises Reológicas

Para a execução da caracterização reológica, todas as amostras foram previamente estabilizadas à temperatura ambiente. Os fluidos que sofreram envelhecimento acelerado na estufa passaram por um período de resfriamento natural antes de qualquer leitura. Especificamente para as suspensões, realizou-se a ressuspensão criteriosa da fase sólida, visando garantir a homogeneidade do sistema no instante inicial da medição.

As análises foram conduzidas utilizando um viscosímetro rotacional Brookfield DV2T (Figura 6), operado através do *software* RheocalcT 1.1.13 e equipado com o *spindle* do tipo SC4-31.

Figura 6 – Viscosímetro Brookfield DV2T.



Fonte: elaborado pelos autores.

O levantamento da curva de escoamento foi executado para avaliar o comportamento pseudoplástico das formulações com e sem sólidos. O procedimento consistiu na aplicação de degraus de velocidade angular varrendo de 20 a 200 RPM. Adotaram-se incrementos sucessivos de 20 RPM, mantendo-se o cisalhamento constante por 1 minuto em cada patamar para assegurar a estabilização da leitura. A definição dessa faixa de operação ocorreu devido às restrições mecânicas do aparelho, cujo limite máximo de trabalho é de 200 RPM. Adicionalmente, a seleção da geometria SC4-31 fundamentou-se na necessidade de registrar valores de torque que permanecessem estritamente dentro da faixa de confiabilidade recomendada pelo fabricante, delimitada entre 10 e 100%.

Com o intuito de descrever matematicamente o escoamento, o modelo reológico da Lei de Potência, definido conforme a Equação 1, foi ajustado aos dados experimentais:

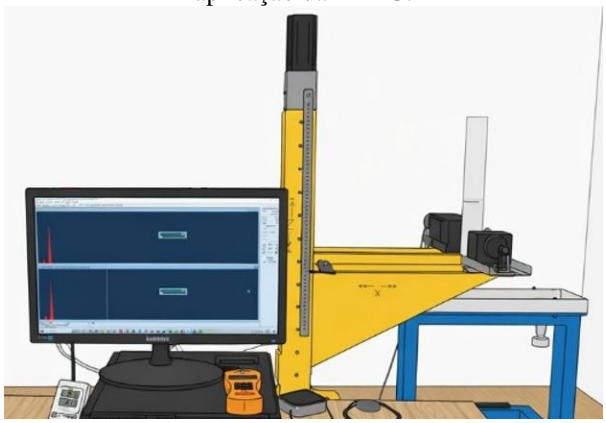
$$\tau = m\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

em que τ é a tensão cisalhante [Pa], $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação [s^{-1}], m é o índice de consistência [$Pa \cdot s^n$], e n é o índice de comportamento [adimensional].

Monitoramento da Concentração Volumétrica de Sólidos

A avaliação contínua da separação sólido-líquido foi conduzida empregando a Técnica de Atenuação de Radiação Gama. O sistema experimental, ilustrado na Figura 7, era constituído por um conjunto emissor e detector de radiação acoplado a uma estrutura metálica provida de plataforma móvel. Este mecanismo possibilitou o posicionamento vertical para realizar a varredura da concentração de sólidos em diferentes cotas da amostra, cobrindo desde a base até a superfície do recipiente.

Figura 7 – Ilustração da unidade experimental de aplicação da TARG.



Fonte: elaborado pelos autores.

Como fonte emissora, utilizou-se o radioisótopo Amerício-241. O sistema de detecção foi formado por um cristal cintilador de iodeto de sódio ativado por tálio, NaI(Tl), integrado a um equipamento DigiBASE, responsável pela conversão e amplificação dos pulsos luminosos. A aquisição dos dados foi operada pelo *software* Maestro. O procedimento de varredura englobou toda a extensão da coluna de fluido, assegurando o mapeamento completo da dinâmica de sedimentação.

A TARG forneceu dados referentes à intensidade da radiação transmitida pelo meio em estudo. Estes resultados experimentais foram convertidos em concentração volumétrica de sólidos (ε_s) utilizando uma constante de calibração, conforme descrito pela Equação 2:

$$\ln(R_0/R_i) = \beta\varepsilon_s \quad (2)$$

em que R_0 é a intensidade de radiação antes da passagem pelo meio atenuante [s^{-1}], R_i é a intensidade de radiação após passagem pelo meio atenuante [s^{-1}] e β é a constante de calibração [adimensional].

As intensidades de radiação apresentadas na Equação 2 correspondem aos valores experimentais obtidos por segundo (I), corrigidos pelo tempo de resolução do sistema (T = 0,0001973 s), conforme a Equação 3:

$$R = \frac{I}{(1 - TI)} \quad (3)$$

em que R é a intensidade de radiação corrigida pelo tempo de resolução do sistema [s^{-1}].

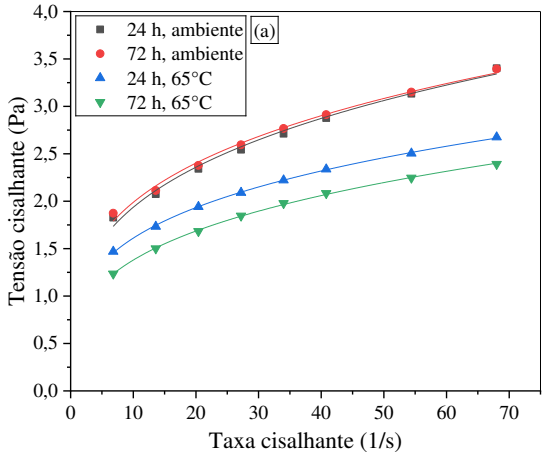
O monitoramento da concentração de sólidos foi executado no leito formado após cada condição de envelhecimento detalhada anteriormente. Para tanto, a constante de calibração do sistema foi determinada a partir de dois pontos experimentais de referência para o par de intensidade e concentração: (i) a medição na região de líquido clarificado, que representa uma zona totalmente isenta de sólidos na porção superior; e (ii) a medição no fluido homogeneizado, cuja concentração volumétrica de sólidos era de 10%, correspondendo à formulação inicial da suspensão. Para garantir a exatidão desta segunda condição, a leitura de calibração foi registrada no ponto central da proveta, imediatamente após o resfriamento e a completa ressuspensão mecânica do fluido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Reologia

A partir da metodologia descrita, o presente trabalho analisa a influência das partículas sólidas na solução ao incluir uma formulação sem sólidos como referência. As Figuras 8 e 9 apresentam as curvas de escoamento das formulações sem e com sólidos, respectivamente, nas quatro condições de envelhecimento avaliadas.

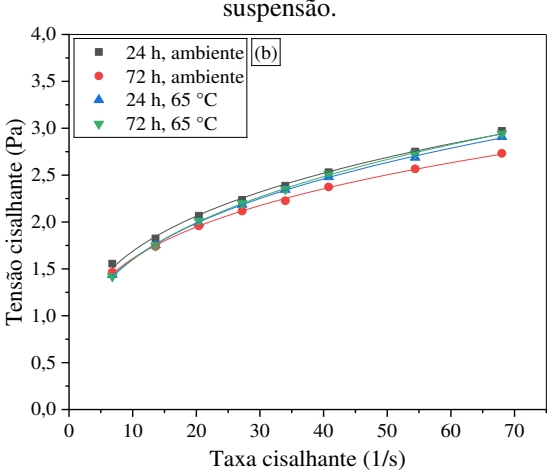
Figura 8 - Curvas de escoamento da formulação na solução.



Fonte: elaborado pelos autores.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros ajustados ao modelo da Lei de Potência (Equação 1), com coeficientes de determinação $R^2 > 0{,}99$ em todos os casos.

Figura 9 - Curvas de escoamento da formulação na suspensão.



Fonte: elaborado pelos autores.

Tabela 1 – Parâmetros reológicos ajustados ao modelo da Lei de Potência para as formulações sem e com sólidos.

Condição	m (Pa·s^n)	n (-)	R^2(-)
Formulação sem sólidos			
24 h, ambiente	1,01±0,04	0,285±0,01	0,992
72 h, ambiente	1,06±0,04	0,273±0,009	0,993
24 h, 65 °C	0,880±0,008	0,263±0,002	0,999
72 h, 65 °C	0,709±0,007	0,289±0,003	0,999
Formulação com sólidos			
24 h, ambiente	0,87±0,02	0,289±0,007	0,997
72 h, ambiente	0,85±0,01	0,275±0,004	0,999
24 h, 65 °C	0,788±0,009	0,308±0,003	0,999
72 h, 65 °C	0,768±0,007	0,318±0,003	0,999

Fonte: elaborado pelos autores.

Na formulação sem sólidos (Tabela 1), o índice de consistência m reduziu 15,2% após 24 h a 65 °C e 35,2% após 72 h, em relação às respectivas condições mantidas a temperatura ambiente. A redução progressiva de m evidencia maior perda de consistência com o aumento do tempo de exposição térmica, comportamento compatível com o reportado por Moreira *et al.* (2025) para goma xantana isolada. Os valores de n obtidos neste estudo, entre 0,26 e 0,29 para a formulação sem sólidos, também são próximos aos reportados pelos autores, entre 0,29 e 0,56.

Para a suspensão com sólidos (Tabela 1), a redução de m foi menor e semelhante entre os tempos avaliados: 10,5% após 24 h e 10,7% após 72 h. Assim, a

presença de $CaCO_3$ esteve associada a uma menor redução do índice de consistência sob envelhecimento térmico. Esse resultado é coerente com Buitrago-Rincon *et al.* (2022), que observaram que a presença de partículas sólidas atua como um estabilizador estrutural da solução de goma xantana, atenuando a perda de viscosidade ao longo do tempo. Além disso, Peruzzini *et al.* (2025) demonstraram que a viscosidade de suspensões de $CaCO_3$ em matrizes de goma xantana depende das interações entre a fase particulada, a concentração de polímero e o histórico de preparação do sistema.

A diferença entre as formulações foi mais evidente após 72 h a 65 °C, quando a suspensão com sólidos apresentou $m = 0{,}769$, valor superior ao da formulação sem sólidos, $m = 0{,}707$. Essa inversão, não observada nas demais condições, sugere um possível efeito atenuante da fase sólida sobre a redução de m sob envelhecimento prolongado. Contudo, a confirmação de um mecanismo de proteção da matriz polimérica exige análises complementares, como avaliação de massa molar, espectroscopia, tensão de escoamento, tixotropia ou caracterização microestrutural.

O índice de comportamento n permaneceu entre 0,26 e 0,32 em todas as condições, confirmando o caráter pseudoplástico das duas formulações, independentemente do envelhecimento. A pequena variação observada (cerca de 10%) demonstra que a rede estrutural responsável pelo escoamento não newtoniano do fluido foi majoritariamente preservada. A manutenção desse parâmetro corrobora a hipótese de que a interação sólido-polímero conferiu estabilidade mecânica ao sistema. As flutuações observadas no índice são esperadas em ensaios com suspensões e estão associadas a fatores operacionais intrínsecos, como as propriedades específicas do lote e da granulometria do $CaCO_3$, as condições termodinâmicas de hidratação da goma e o histórico de cisalhamento imposto durante os procedimentos de mistura e ressuspensão.

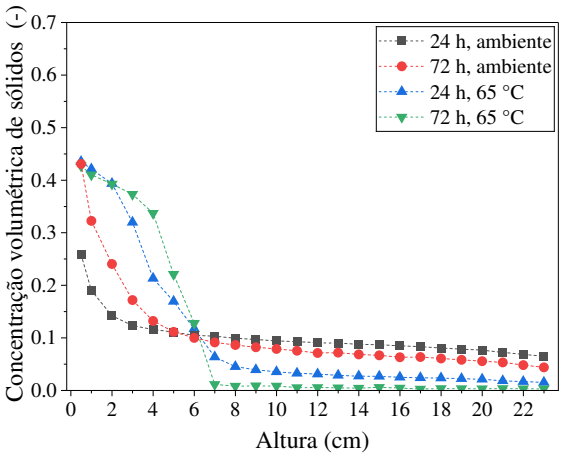
Por fim, embora o índice de consistência seja relevante para interpretar a resistência ao escoamento e a capacidade potencial de sustentação de partículas, a sedimentação medida por TARG também depende da concentração volumétrica, distribuição de tamanho e densidade das partículas, tensão de escoamento e tixotropia.

Portanto, a discussão reológica deve ser integrada aos perfis de concentração volumétrica obtidos no ensaio de sedimentação

Ensaio de Sedimentação (TARG)

Para investigar as consequências práticas das alterações reológicas na capacidade de suspensão do fluido, o processo de decantação das partículas de carbonato de cálcio foi monitorado ao longo do tempo. A Figura 10 apresenta os perfis de concentração volumétrica de sólidos avaliados por meio da TARG.

Figura 10 – Perfil de concentração volumétrica de sólidos após envelhecimento.



Fonte: elaborado pelos autores.

As alterações reológicas observadas estão diretamente associadas à dinâmica de suspensão das partículas. A própria Figura 10 sugere que a perda de consistência do fluido a 65 °C resultou em uma severa falha na manutenção dos sólidos em suspensão. Observa-se que, tanto para 24 horas quanto para 72 horas a 65 °C, os perfis de sedimentação são bastante parecidos, refletindo a similaridade reológica prévia.

Nessas amostras envelhecidas termicamente, ocorreu a rápida formação de um leito espesso na base da célula, compreendida entre as alturas de 0 e 6 cm, onde a concentração volumétrica de sólidos atingiu valores próximos a 40%. O formato do perfil nessa região, associado ao fato de a concentração no topo (acima de 8 cm) cair drasticamente para valores próximos a zero, indica um elevado grau de compactação, muito próximo ao seu limite máximo estrutural.

Em contrapartida, as amostras mantidas a temperatura ambiente, que preservaram maiores valores de índice de consistência, apresentaram um perfil de decantação mais gradual e um leito de base menos denso. Desta forma, a elevação da temperatura acelera o envelhecimento temporal do fluido, antecipando processos de desestruturação e sedimentação que demorariam muito mais para ocorrer em condições ambientes.

CONCLUSÃO

Este trabalho evidenciou que a presença de fase sólida modula a resposta do fluido de perfuração ao

envelhecimento térmico. A formulação sem sólidos sofreu degradação progressiva e mais severa da consistência (queda de até 35% em 72 h a 65 °C), enquanto a suspensão com $CaCO_3$ apresentou perda proporcionalmente menor e estável entre 24 e 72 h, chegando a superar a formulação sem sólidos após 72 horas de envelhecimento. Os resultados sugerem que a presença da fase particulada pode estar associada à menor redução do índice de consistência durante o envelhecimento térmico. A discrepância observada entre a magnitude de degradação reportada neste trabalho e a de estudos anteriores reforça a necessidade de validação com réplicas independentes. Compreender esse papel da fase sólida fornece subsídios relevantes para a formulação de fluidos de perfuração mais resistentes a condições de estagnação térmica em poços de petróleo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES, à FAPEMIG e à PETROBRAS pelo apoio financeiro, bem como à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

NOMENCLATURA

ε_s:	concentração volumétrica de sólidos	[-]
β:	constante de calibração	[-]
m:	índice de consistência	$[Pa \cdot s^n]$
n:	índice de comportamento	[-]
R_0:	intensidade de radiação antes da passagem pelo meio atenuante	$[s^{-1}]$
R_i:	intensidade de radiação após passagem pelo meio atenuante	$[s^{-1}]$
I:	intensidade de radiação obtida experimentalmente	$[s^{-1}]$
R:	intensidade de radiação corrigida pelo tempo de resolução do sistema	$[s^{-1}]$
$\dot{\gamma}$:	taxa de deformação	$[s^{-1}]$
T:	tempo de resolução do sistema	[s]
τ:	tensão cisalhante	[Pa]

REFERÊNCIAS

AKPAN, E. U. *et al*. Enhancing the performance of xanthan gum in water-based mud systems using an environmentally friendly biopolymer. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, v. 10, p. 1933–1948, 2020. DOI: 10.1007/s13202-020-00837-0.

APOSTOLIDOU, C. *et al.* Dynamic thermal aging of water-based drilling fluids with different types of low-rank coals as environmental friendly shear thinning additives. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 208, 2022. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.109758.

BICALHO, I. C. Estudo experimental e de simulação por CFD de escoamentos em seções anulares com excentricidade variável e obstrução parcial da coluna. Tese (Doutorado), Uberlândia, UFU, 2015.

BUITRAGO-RINCON, D. L. *et al.* Effect of Silica Nanoparticles in Xanthan Gum Solutions: Evolution of Viscosity over Time. **Nanomaterials**, v. 12, n. 11, p. 1906, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.3390/nano12111906.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. 7. ed. Elsevier / Gulf Professional Publishing, 2017.

FAGUNDES, F. M.; SANTOS, N. B. C.; MARTINS, A. L.; DAMASCENO, J. J. R.; AROUCA, F. O. Gravitational solid-liquid separation of water-based drilling fluids weighted with hematite through the gamma-ray attenuation technique. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 180, p. 406-412, set. 2019. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.05.054.

FAGUNDES, F. M.; OLIVEIRA, G. G.; SANTOS, N. B. C.; DAMASCENO, J. J. R.; AROUCA, F. O. Gravitational settling of calcium carbonate in different non-Newtonian carboxymethyl cellulose using the gamma-ray attenuation technique. Chemical Engineering Science, v. 232, 2021.

FARIAS, K. V. *et al*. Avaliação do envelhecimento de fluidos de perfuração poliméricos para poços de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMAT), 2010.

MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Colloidal Suspension

Rheology. Cambridge University Press, 2012.

MOREIRA, B. A.; SILVA, F. C. A.; SOUSA, L. S.; AROUCA, F. O.; DAMASCENO, J. J. R. Evaluation of constitutive equation for stress in solids in porous media composed of bridging agents used in drilling fluids. Materials Science Forum, v. 727-728, p. 1878-1883, 2012.

MOREIRA, K. C. C. S. R.; DALMASCHIO, C. J.; SOARES, E. J.; NASCIMENTO, A. Thermal Degradation and Rheological Behavior of Xanthan Gum: Kinetics, Mechanism, and Aging Effects. ChemistrySelect, v. 10, e00855, 2025. DOI: 10.1002/slct.202500855.

PERUZZINI, F.; DODDS, J. M.; CUNLIFFE, C. J.; NG, H. C.-H.; POOLE, R. J. An effective viscosity model for suspensions of non-Brownian particles in aqueous xanthan gum matrices. Rheologica Acta, 2025. DOI: 10.1007/s00397-025-01508-9.

SANTOS, N. B. C.; FAGUNDES, F. M.; AROUCA, F. O.; DAMASCENO, J. J. R. Sedimentation of solids in drilling fluids used in oil well drilling operations. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 162, p. 137-142, 2018.

SILVA, R. C. da; SILVA, R. M. da; AQUINO, K. A. da S. The interaction of gamma radiation with matter in the process of sterilization. Revista Virtual de Química, v. 6, n. 6, p. 1624–1641, 2014. DOI: 10.5935/1984-6835.20140105.

WALDMANN, A. T. A. *et al.* Otimização de agentes obturantes para operações de perfuração. In: ENCONTRO NACIONAL DE HIDRÁULICA DE POÇO DE PETRÓLEO E GÁS (ENAHPE), 3., 2009, Campos do Jordão. Anais [...]. Campos do Jordão: SP, 2009.

AVALIAÇÃO DE UM MODELO SIMPLIFICADO DE CO_2 NA PREDIÇÃO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM COF-1 E COF-5

[1]Brendon A. Santos, [2]Felipe B. Silva e [3]Lucienne L. Romanielo

[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.

e-mail: lucienne@ufu.br

RESUMO. Este estudo avaliou a adsorção de dióxido de carbono nas estruturas COF-1 e COF-5, investigando se representações moleculares simplificadas conseguem reproduzir as isotermas experimentais. Empregaram-se simulações Monte Carlo Grande Canônico a 273 K, na faixa de 0 a 1 bar. O gás foi descrito por um modelo de sítio único e o sólido pelo campo de força Dreiding com as regras de combinação de Lorentz-Berthelot. Na fase gasosa livre, a modelagem replicou os dados do NIST com alta precisão (desvio de 0,04%). Entretanto, na fase confinada, observou-se superestimação sistemática das quantidades adsorvidas. O desvio foi moderado na COF-5 (27,12%), mas severo na COF-1 (248%). Tais divergências evidenciam a necessidade de incorporar novas abordagens à modelagem. Ainda assim, conclui-se que a metodologia simplificada permanece uma estratégia ágil e válida para a triagem preliminar de novos materiais adsorventes.

Palavras-Chave: ccus, materiais porosos, covalent organic frameworks, termodinâmica estatística, gcmc.

INTRODUÇÃO

O aumento das emissões de gases de efeito estufa, particularmente o dióxido de carbono (CO_2), é um dos principais desafios climáticos da atualidade, exigindo o desenvolvimento de novas tecnologias eficientes para a Captura, Armazenamento e Utilização de Carbono (CCUS) (Alenazi *et al.,* 2025). Nesse cenário, os processos de separação por adsorção em materiais porosos, como Estruturas Orgânicas Covalentes (COFs) e Estruturas Metal-Orgânicas (MOFs) destacam-se como soluções promissoras. As COFs são materiais de baixa densidade, constituídos inteiramente por elementos químicos leves (tais como H, B, C, O e N), unidos por ligações covalentes fortes. Suas elevadas áreas superficiais, porosidades permanentes e canais unidimensionais geometricamente ordenados e ajustáveis conferem às COFs um grande potencial para o armazenamento e separação de gases de relevância ambiental (Furukawa e Yaghi, 2009).

Devido ao grande número de estruturas possíveis e reportadas para esses materiais, a síntese e a triagem experimental de todas as variações tornam-se inviáveis (Diógenes *et al.,* 2024). Diante disso, as simulações moleculares, com ênfase para os métodos de Monte Carlo, provaram ser ferramentas úteis para a obtenção de dados termodinâmicos de misturas e na previsão de capacidades de adsorção dos materiais (Iwai *et al.,* 1995; Shah *et al.,* 2017).

Para garantir a exatidão dessas simulações, é fundamental a utilização de campos de força adequados que descrevam corretamente as interações moleculares de curto alcance, frequentemente modeladas pelo potencial de Lennard-Jones (Diógenes *et al.,* 2024; Iwai *et al.,* 1995). Modelos gerais como UFF e Dreiding são amplamente utilizados; entretanto, a busca por novas correlações capazes de manter ou ampliar a capacidade preditiva com menor custo computacional permanece necessária.

Embora o uso de técnicas de rastreamento computacional aplicadas a COFs tenha crescido significativamente, grande parte das metodologias reportadas ainda se baseia em representações moleculares complexas. Aksu e Keskin (2024), por exemplo, realizaram uma triagem em larga escala utilizando simulações de GCMC e aprendizado de máquina, adotando o campo de força Dreiding com cargas parciais no sólido e o modelo TraPPE de três sítios com eletrostática para o CO_2 (Potoff e Siepmann, 2001). Contudo, a necessidade de calcular cargas individuais na estrutura porosa e utilizar modelos complexos para o adsorbato impõe uma alta demanda computacional. Tal exigência operacional compromete a velocidade de triagem, especialmente quando o ganho em precisão não

compensa o aumento do custo computacional.

Partindo desse panorama, este trabalho verifica a hipótese de que representações moleculares simplificadas, de menor custo computacional, são capazes de descrever adequadamente a adsorção na matriz porosa. As estruturas dos sólidos basearam-se na classificação dos COFs de Furukawa e Yaghi (2009), que dividem os materiais em grupos conforme suas dimensões estruturais e tamanhos de poros, e na disponibilidade de dados experimentais e arquivos de estruturas cristalinas. Foram selecionados representantes de dois grupos estruturais: o COF-1 pertencente ao grupo de estruturas bidimensionais com poros unidimensionais estreitos (9 Å, grupo 1), e o COF-5, integrado ao grupo de estruturas bidimensionais com grandes canais porosos (27 Å, grupo 2). O estudo avalia o desempenho do modelo de CO_2 proposto por Iwai *et al.,* (1995), combinado ao campo de força clássico Dreiding em conjunto com as regras de combinação de Lorentz-Berthelot, por meio de simulações do tipo Grand Canonical Monte Carlo (GCMC), realizadas no software Cassandra (v. 1.3.1), a 273 K e na faixa de pressão de 0 a 1 bar. Foram utilizadas as estruturas cristalográficas reportadas por Côté et al. (2005) disponibilizadas no repositório RASPA (2023). Os resultados são confrontados com as isotermas experimentais reportadas na literatura.

METODOLOGIA

As simulações de Monte Carlo no ensemble grande canônico (μVT) foram conduzidas a uma temperatura constante de 273 K utilizando o software Cassandra (versão 1.3.1). No ensemble grande canônico, o equilíbrio termodinâmico é caracterizado pela minimização do Grande Potencial (Ω). Para reproduzir esse comportamento, o algoritmo de Monte Carlo amostra estocasticamente configurações compatíveis com os valores de potencial químico, temperatura e volume especificados, conforme descrito na Equação 1 (Hansen e McDonald, 2013). Dessa forma, o algoritmo amostra configurações espaciais e números de partículas compatíveis com o equilíbrio termodinâmico do sistema (Shah *et al.,* 2017).

$$\Omega = F - \mu N = U - TS - \mu N \quad (1)$$

As interações intermoleculares de curto alcance foram descritas pelo potencial de Lennard-Jones (LJ). Para o CO_2, empregou-se o modelo de sítio único proposto por Iwai et al. (1995), enquanto os sólidos foram descritos pelos parâmetros clássicos do campo de força Dreiding, cujos valores constam na Tabela 1. Os parâmetros de interação cruzada foram calculados por meio das regras de combinação de Lorentz-Berthelot, em que o parâmetro de distância σ_{ij} é obtido pela média aritmética, Equação 2, e a profundidade do poço potencial ε_{ij} pela média geométrica, Equação 3.

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii}+\sigma_{jj}}{2} \quad (2)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}} \quad (3)$$

Tabela 1 – Parâmetros de campo de força.

Átomo	σ[Å]	ε/k[K]	q[e]
C	3,473	47,856	0,0
H	2,846	7,649	0,0
B	3,581	47,806	0,0
O	3,033	48,158	0,0
CO_2	3,72	236,10	0,0

Fonte: Mayo *et al.* (1990) e Iwai *et al.* (1995)

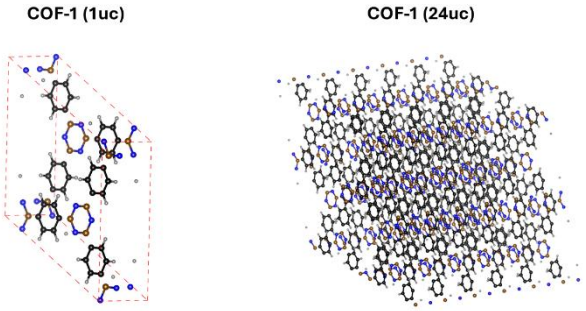
Tabela 2 – Parâmetros de rede adotados para as COFs.

Parâmetros de rede	COF-1	COF-5
a[Å]	15,6529	30,0198
b[Å]	15,6529	30,0198
c[Å]	6,7005	3,404
α[°]	90	90
β[°]	90	90
γ[°]	120	120

Fonte: Côté *et al.,* (2005)

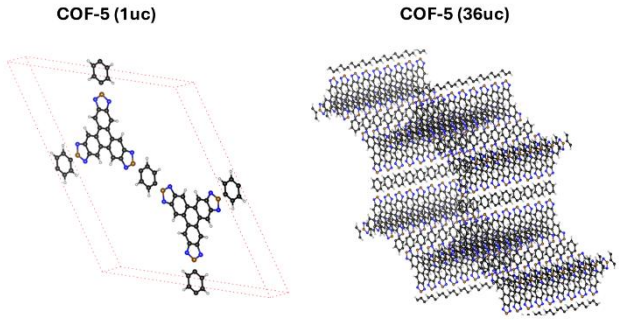
As estruturas cristalográficas das redes porosas foram obtidas em formato .cif a partir do repositório RASPA (2023), originalmente reportadas por Côté *et al.* (2005). Os parâmetros de rede adotados para a COF-1 e COF-5 estão contidos na Tabela 2. A partir da célula unitária, as estruturas foram replicadas tridimensionalmente para a construção das supercélulas no formato .xyz com condições de contorno periódicas aplicadas em todas as três dimensões espaciais (X, Y, Z). O COF-1 foi replicado na configuração 2x2x6, equivalente a 24 células unitárias, enquanto o COF-5 foi estruturado em 2x2x9, equivalente a 36 células unitárias, conforme ilustrado nas Figuras 1 e 2 respectivamente.

Figura 1 – Representação da supercélula do COF-1.



Fonte: Autores (2026)

Figura 2 – Representação da supercélula do COF-5.



Fonte: Autores (2026).

Nas simulações das fases bulk e confinada, as interações foram avaliadas aplicando raio de corte correspondente a 40% da caixa de simulação, sendo de 12 Å para o COF-1 e 13 Å para o COF-5, enquanto o tratamento das interações de longo alcance, além do raio de corte, foi realizado por meio da correção de cauda (cut_tail), nativa do software. Cada simulação foi realizada em triplicata, utilizando sementes aleatórias distintas geradas via Python para cada réplica. O desvio padrão de cada ponto foi calculado e representado nas isotermas por meio de barras de erro. Movimentos de translação, inserção e deleção, cujas probabilidades relativas configuradas foram de [0,40; 0,30; 0,30], respectivamente, foram contemplados para cada etapa de simulação.

A descrição da fase gasosa foi realizada por meio de uma etapa de equilibração seguida de uma etapa de produção com 1×10^6 passos de Monte Carlo para cada etapa. A pressão correspondente a cada potencial químico foi determinada sem o emprego de equações de estado auxiliares, de modo que o mesmo potencial químico estabelecido na fase gasosa foi empregado nas simulações da fase confinada. A pressão foi determinada pela média dos valores amostrados durante a etapa de produção.

Nas simulações de adsorção, as condições iniciais consistiram em caixas inicialmente vazias (sem moléculas de CO2 na cavidade), permitindo inserções estocásticas até o equilíbrio com o potencial químico imposto. Para os sistemas heterogêneos de adsorção, foram executados 1×10^7 passos de Monte Carlo, onde a amostragem estatística foi calculada considerando apenas os últimos 30% dos passos simulados. Os valores de quantidade adsorvida obtidos nas simulações correspondem à adsorção absoluta. Como os dados experimentais de Furukawa e Yaghi (2009) referem-se à região de baixa pressão, as diferenças entre adsorção absoluta e em excesso são desprezíveis, permitindo a comparação direta.

Para avaliação dos desvios entre os dados experimentais e simulados, calculou-se o Desvio Relativo Absoluto Médio (AARD, do inglês *Average Absolute Relative Deviation*), conforme a Equação 4.

$$AARD = \frac{100}{n_p}\sum_i^{n_p}\left|\frac{q_e - q_s}{q_e}\right| \quad (4)$$

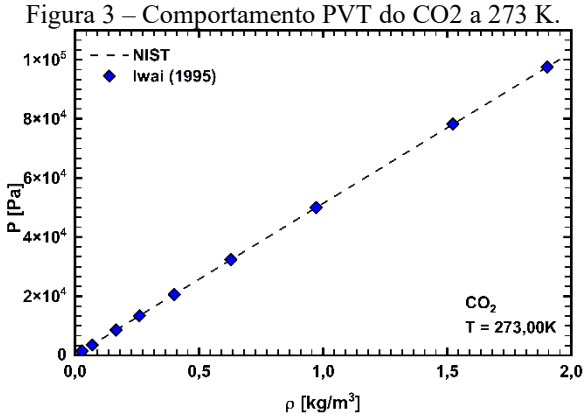
Em que n_p, q_e, e q_s indicam o número de pontos e as quantidades adsorvidas experimentais e simuladas (em $mmol\ g^{-1}$), respectivamente.

A fim de viabilizar a comparação das quantidades adsorvidas nos exatos mesmos pontos de pressão, as isotermas experimentais foram submetidas a um ajuste matemático não linear do tipo Langmuir.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da simulação em fase gasosa para o CO_2 foram inicialmente comparados aos dados de referência do National Institute of Standards and Technology (NIST). Para essa análise, foram considerados nove pontos simulados na faixa de 0 a 1 bar. A Figura 3 apresenta a variação da pressão em função da densidade obtida pelo modelo avaliado.

Figura 3 – Comportamento PVT do CO2 a 273 K.

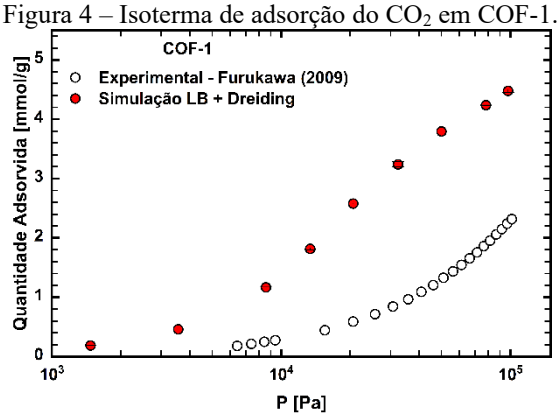


Fonte: Autores (2026).

A concordância observada entre os resultados simulados e os valores de referência demonstra que o modelo molecular proposto por Iwai et al. (1995) reproduz satisfatoriamente a relação entre pressão e massa específica do CO_2 a 273 K na faixa estudada, apresentando AARD de 0,04%.

A partir das quantidades adsorvidas obtidas nas simulações, foram construídas isotermas de adsorção de CO_2 a 273 K. Para os sistemas confinados, as Figuras 4 e 5 apresentam a comparação entre os resultados simulados e os dados experimentais de Furukawa e Yaghi (2009) para COF-1 e COF-5, respectivamente, e as respectivas barras de erro, correspondentes ao desvio padrão das triplicatas.

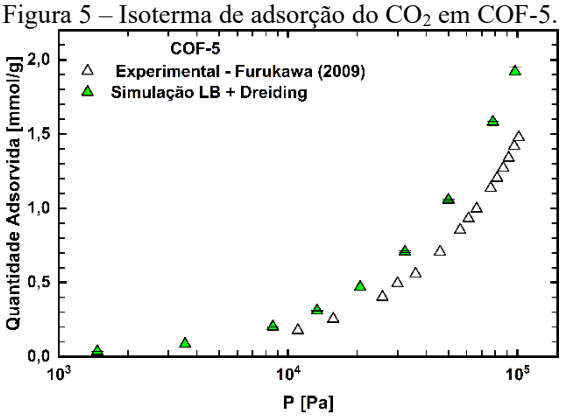
Figura 4 – Isoterma de adsorção do CO_2 em COF-1.



Fonte: Autores (2026).

Observa-se uma superestimação sistemática nas quantidades adsorvidas preditas pelas simulações GCMC, utilizando o campo de força Dreiding e as regras de combinação de Lorentz-Berthelot. Esse desvio é mais acentuado no COF-1, onde a quantidade adsorvida prevista pela simulação a aproximadamente 1 bar atingiu quase o dobro da experimental ($\approx 4{,}5\ mmol/g\ \ vs \approx 2{,}3\ mmol/g$), refletindo-se em um AARD de 248%. Em contrapartida, para o COF-5, observou-se melhor concordância com os dados experimentais ($\approx 1{,}9\ mmol/g\ \ vs \approx 1{,}5\ mmol/g$), resultando em um AARD de 27,12%.

Figura 5 – Isoterma de adsorção do CO_2 em COF-5.



Fonte: Autores (2026).

Essas divergências apontam para potenciais limitações nas escolhas metodológicas, com destaque para o COF-1. O modelo de sítio único empregado para o CO_2, desprovido de cargas, pode não capturar com total precisão as interações envolvidas. O uso do campo de força Dreiding em conjunto com as regras de combinação de Lorentz-Berthelot pode levar à superestimação das quantidades adsorvidas, conforme reportado por Diógenes et al. (2024) em seu estudo sobre o comportamento do CO_2 em MOFs do tipo IRMOFs.

Além disso, a diferença relativa entre as quantidades adsorvidas nos dois materiais foi mais acentuada nas simulações. Considerando as maiores quantidades adsorvidas na faixa de pressão avaliada, a razão COF-1/COF-5 foi de 2,33 para os resultados simulados e de 1,57 para os dados experimentais.

CONCLUSÃO

Os resultados indicaram que o modelo é capaz de reproduzir as tendências gerais de adsorção dos sistemas estudados, embora apresente limitações quantitativas importantes, especialmente para o COF-1. Apesar das superestimações observadas na fase adsorvida, o método mostrou-se uma ferramenta válida para a triagem preliminar de novos materiais, mesmo sem o ajuste de parâmetros. Dessa forma, os resultados demonstram que a abordagem empregada apresenta potencial para a avaliação preliminar do comportamento de adsorção em diferentes estruturas porosas.

Como perspectivas para trabalhos futuros, destaca-se a avaliação de modelos moleculares alternativos para representar o fluido adsorvido, a utilização de outras estruturas de COFs com diferentes tamanhos de poro, assim como a aplicação de campos de força específicos para materiais porosos e a utilização de diferentes regras de combinação, visando aprimorar a

descrição quantitativa dos sistemas estudados.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à UFU, FAPEMIG, CAPES e ao CNPq pelo fomento à pesquisa.

REFERÊNCIAS

AKSU, G. O.; KESKIN, S. Rapid and Accurate Screening of the COF Space for Natural Gas Purification: COFInformatics. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 16, n. 15, p. 19806–19818, 8 abr. 2024.

ALENAZI, M. H.; HELAL, A.; KHAN, M. Y.; KHALIL, A.; KHAN, A.; USMAN, M.; ZAHIR, M. H. Covalent organic frameworks (COFs) for CO2 utilizations. Carbon Capture Science and Technology, v. 14, p. 100365, 2025.

CÔTÉ, A. P.; BENIN, A. I.; OCKWIG, N. W.; O'KEEFFE, M.; MATZGER, A. J.; YAGHI, O. M. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. Science, v. 310, n. 5751, p. 1166-1170, 2005.

DIÓGENES, T. S.; ALTINO, S. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. New parametrization of a Lennard-Jones force field based on Slater-Kirkwood correlation for computing adsorption on MOFs. Adsorption, v. 30, n. 8, p. 1947-1969, 2024.

FURUKAWA, H.; YAGHI, O. M. Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications. Journal of the American Chemical Society, v. 131, n. 25, p. 8875-8883, 2009.

HANSEN, J. P.; MCDONALD, I. R. Theory of Simple Liquids. 4. ed. [S.l.]: Elsevier, 2013.

IWAI, Y.; KOGA, Y.; HATA, Y.; UCHIDA, H.; ARAI, Y. Monte Carlo simulation of solubilities of naphthalene in supercritical carbon dioxide. Fluid Phase Equilibria, v. 104, p. 403-412, 1995.

MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. A. DREIDING: a generic force field for molecular simulations. The Journal of Physical Chemistry, v. 94, n. 26, p. 8897–8909, dez. 1990.

POTOFF, J. J.; SIEPMANN, J. I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. AIChE Journal, v. 47, p. 1676-1682, 2001.

RASPA. GitHub - iRASPA/RASPA2: Classical molecular simulation code. 2023. Disponível em: https://github.com/iraspa/RASPA2. Acesso em: 14 ago. 2026.

SHAH, J. K.; MARIN-RIMOLDI, E.; MULLEN, R. G.; KEENE, B. P.; KHAN, S.; PALUCH, A. S.; N, R.; ROMANIELO, L. L.; ROSCH, T. W.; YOO, B.; MAGINN, E. J. Cassandra: An open source Monte Carlo package for molecular simulation. Journal of Computational Chemistry, v. 38, n. 19, p. 1727-1739, 2017.

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS NA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE EXTRATOS AQUOSOS DE PITANGA

[1]Cristian E. D. Silva, [1]Laura P. M. Furbino e [2]Marina S. Pereira.

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

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – FEQUI. Av. Doutor Laerte Vieira Gonçalves, 2858 – Segismundo Pereira, Uberlândia - MG, CEP 38408-176).

e-mail: cristian.silva@ufu.br

RESUMO. O objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade antioxidante de extratos aquosos de folhas de pitanga (*Eugenia uniflora L.*), comparando o método convencional (Clevenger) à extração assistida por micro-ondas. Utilizou-se um planejamento experimental 2^k para analisar os efeitos do tempo (40–80 min), potência (320–480 W) e razão solvente-sólido (8–20 mL/g) na capacidade de sequestro do radical DPPH pelo parâmetro EC_{50}. Os resultados apresentaram um modelo adequado de ajuste aos dados experimentais (R^2 = 0,9945). Aumentos no tempo e na potência, associadas a menores razões solvente-sólido, favoreceram a capacidade antioxidante. Os extratos obtidos pela técnica de micro-ondas apresentaram maior atividade antioxidante que os obtidos pela técnica convencional, apresentando menor EC_{50}.

Palavras-Chave: radical DPPH, *Eugenia uniflora L*, Clevenger.

INTRODUÇÃO

As pesquisas temáticas e industriais atuais focam principalmente em plantas e partes de plantas subutilizadas como potenciais fontes de compostos bioativos para aplicações medicinais (Samee-Ullah *et al*., 2026). Dessa forma, as atividades antioxidantes têm sido amplamente estudadas, incluindo a eliminação de radicais livres, a inibição da oxidação lipídica e redução da formação de hidroperóxidos (Sato *et al*., 1996).

A pitanga é uma fruta tropical nativa da América do Sul e destaca-se pela riqueza de compostos bioativos (Amaral *et al*., 2026). Sendo assim, as folhas de pitanga se tornam atraentes em estudos pelos seus resultados reportados na literatura de alto teor de compostos fenólicos, atividades antioxidantes, antimicrobianas e anti-inflamatórias (Cunha *et al*., 2016; Lorenzo *et al*., 2018).

Diferentes técnicas de extração de extratos vegetais foram desenvolvidas, a fim de se obterem os compostos bioativos. Métodos convencionais, como maceração, percolação e hidrodestilação, caracterizam-se pelo alto consumo de solventes e energia (Alara *et al*., 2018; Kaufmann e Christen, 2002; Sticher, 2008). Formas mais modernas, visando aumentar rendimento, qualidade e minimizando o tempo, como o uso de micro-ondas e fluidos supercríticos já são comumente estudadas (Modi *et al*., 2019).

A hidrodestilação em aparelho de Clevenger é o método padrão e de baixo custo para extração de óleos essenciais, porém apresenta como desvantagens o longo tempo de processamento e a degradação térmica de compostos bioativos. Em contrapartida, a extração assistida por micro-ondas leva vantagem por promover aquecimento volumétrico rápido e reduzir o consumo energético, preservando metabólitos sensíveis (Golmakani *et al*., 2015; Lucchesi *et al*., 2004; Dahmoune *et al*., 2015).

Portanto, o presente estudo teve como objetivo analisar os efeitos das variáveis operacionais da extração assistida por micro-ondas na atividade antioxidante de extratos aquosos de pitangas e comparar os resultados preliminares à uma técnica de extração convencional. A escolha de potência, tempo e razão sólido-solvente como variáveis independentes deve-se ao fato de representarem os pilares fundamentais da transferência de massa e energia na extração por micro-ondas.

METODOLOGIA

Matéria-prima

Ramos folhosos de pitangas (*Eugenia uniflora L.*) foram coletadas na cidade de Uberlândia – MG em 2026. As folhas foram destacadas dos galhos, lavadas e secas em estufa a 40°C. Após isso, as folhas secas foram moídas em um moinho de facas e armazenadas à 8°C em

sacos de polietileno até o momento da análise.

Extração Convencional

A extração foi realizada seguindo o método Clevenger, utilizando água destilada como solvente extrator. Dessa forma, utilizou-se 700 mL de solvente e 50 g de folhas. Foi utilizado uma manta de aquecimento, com uma potência aproximada de 250W, e um tempo de operação de 180 min.

Extração por micro-ondas

A extração por micro-ondas foi realizada variando o tempo de operação, potência e razão de solvente-sólido seguindo um planejamento fatorial 2^k. Por meio do *software* Statistica, determinou-se o planejamento do experimento. Codificou-se em níveis alto e baixo, onde -1 indica o menor valor da variável e +1 o seu maior valor. No total, 8 experimentos foram realizados, conforme apresentado na Tabela 1. Avaliou-se um intervalo com nível de significância de 10%, ou seja, um p-valor de até 0,1. Para aprovar a adequação do modelo e experimentos, foram analisados os gráficos de resíduos.

Tabela 1 – Matriz de planejamento experimental.

Corrida	Tempo (min)	Potência (W)	Razão (mL/g)
1	40	320	8
2	80	320	8
3	40	480	8
4	80	480	8
5	80	480	20
6	80	320	20
7	40	320	20
8	40	480	20

Fonte: o autor (2026)

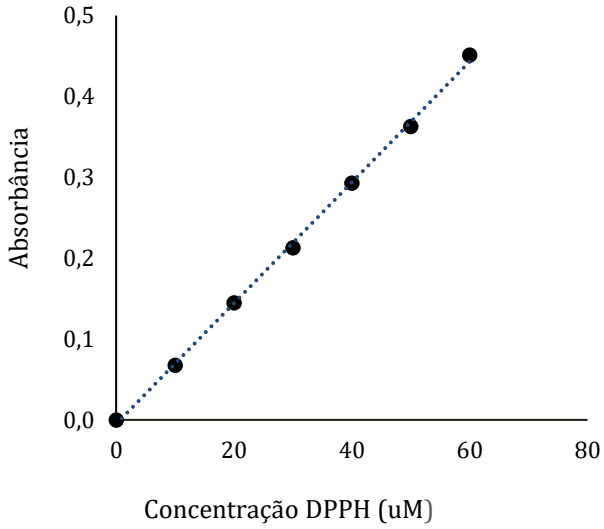
Determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH

Inicialmente, construiu-se a curva de calibração do radical DPPH em um intervalo de concentração de 0 a 60 µM por meio de leituras de absorbância para 515 nm. Em seguida, determinou-se a concentração mássica de cada extrato aquoso por gravimetria, padronizando todos os extratos para a mesma concentração. A partir dessa padronização, realizaram-se cinco novas diluições em metanol, obtendo-se as concentrações de 40, 60, 80, 100 e 120 µg/mL. Para o ensaio antioxidante, preparou-se uma solução de DPPH contendo 0,0024 g do reagente em 100 mL de metanol. Em tubos do tipo Falcon, adicionaram-se 0,1 mL de cada diluição da amostra a 3,9 mL da solução de DPPH, realizando o procedimento em triplicata. A solução controle foi preparada contendo 0,1 mL de metanol e 3,9 mL da solução de DPPH. As misturas foram incubadas no escuro por 30 minutos. As leituras de absorbância foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis em 515 nm e construiu-se um gráfico de absorbância versus concentração. Por fim, a atividade antioxidante foi expressa em termos do EC_{50}, que é definido como a concentração de extrato necessária para reduzir em 50% a concentração inicial do radical livre DPPH (Singh *et al*., 2020). Esse valor foi determinado a partir da equação da reta obtida pela regressão linear do gráfico de absorbância versus concentração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A coleta e análise de dados experimentais permitiu o entendimento para construção da curva de calibração do DPPH, conforme a Figura 1.

Figura 1 – Curva de calibração do DPPH de 0 a 60 µM, em relação à absorbância.



Fonte: o autor (2026).

Por meio da análise de regressão dos dados experimentais, foi obtida a equação apresentada na Equação 1 com um $R^2 = 0{,}99$.

$$y = 0{,}0075x - 0{,}0051 \quad (1)$$

A partir da curva de calibração, e seguindo a metodologia experimental, foi possível calcular o EC_{50} (µg/mL) para as oito extrações por micro-ondas. Os resultados são demostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados de EC_{50} obtidos para as extrações realizadas no micro-ondas.

Corrida	EC_{50} (µg/mL)
1	122,7353
2	113,9167
3	117,1250
4	109,7146
5	111,2778
6	114,3529
7	123,2941
8	120,5667

Fonte: o autor (2026)

A Tabela 3, apresenta a análise de variância dos dados experimentais, para os fatores com efeitos significativos.

Tabela 3 – Análises dos efeitos de cada variável e intervalo de confiança.

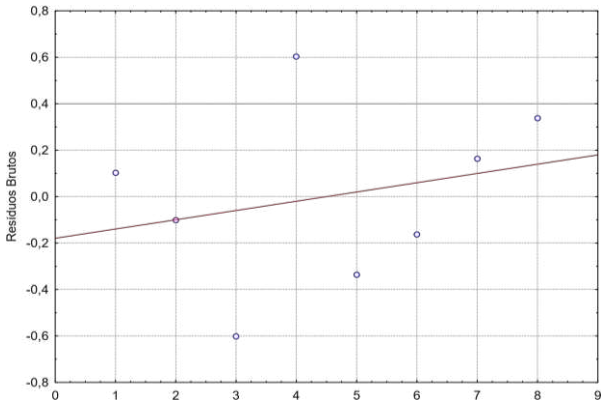
Fator	Efeitos	p
Dados	116,6229	<0,001
x1 (tempo)	-8,6148	0,000242
x2 (potência)	-3,9037	0,002521
x3 (razão)	1,5000	0,036085
x2 com x3	1,0025	0,093895

Fonte: o autor (2026)

Analisando os efeitos de cada variável, o sinal negativo dos efeitos indica que quando o valor da variável analisada aumenta, o EC_{50} diminui, e vice-versa. Quando analisadas de forma independente, maiores tempos e maiores potências contribuem para o aumento da atividade antioxidante. Extrações mais longas permitem mais tempo de contato entre o solvente e a matriz vegetal, permitindo maior eficiência de difusão dos compostos do meio interno para o externo. Já para a potência, a elevação desse fator promove um aquecimento volumétrico rápido na matriz vegetal, onde o vapor interno de água nas células vegetais é aumentado, rompendo as paredes celulares e liberando os antioxidantes retidos no interior celular (Gao *et al*., 2006). Já razão de solvente-sólido maior, corrobora com a diminuição da atividade antioxidante, uma vez que volumes maiores de solvente leva a uma extração não de compostos antioxidantes e, mas também inertes. A combinação entre potência e razão solvente-sólido afeta negativamente o EC_{50}, uma vez que a alta potência gera um aquecimento volumétrico rápido e intenso, fazendo com que os compostos bioativos sofram uma degradação térmica, diminuindo a eficácia do extrato.

Para analisar a adequação do modelo, a análise de resíduos é feita a seguir. Na Figura 2, tem-se a dispersão dos resíduos por ordem de realização de experimentos.

Figura 2 – Gráfico de resíduos versus número de ensaios.

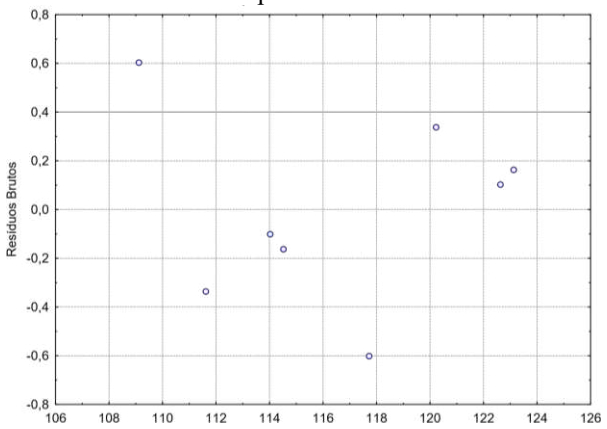


Fonte: o autor (2026)

A análise do gráfico de resíduos versus a ordem dos ensaios para a resposta EC_{50}, demonstrou-se uma distribuição adequada dos erros residuais, variando entre 0,6 e -0,6, nas corridas 3 e 4, respectivamente. A inclinação positiva indica que os erros do modelo aumentam sistematicamente. A aleatoriedade observada nos resíduos valida a independência das observações no planejamento experimental 2^3.

Na Figura 3 é apresentado o gráfico de valores preditos versus valores residuais, a fim de verificar a homocedasticidade que indica se a variância dos erros é constante ao longo de toda faixa de valores ajustados pelo modelo.

Figura 3 – Gráfico de valores residuais versus valores preditos.

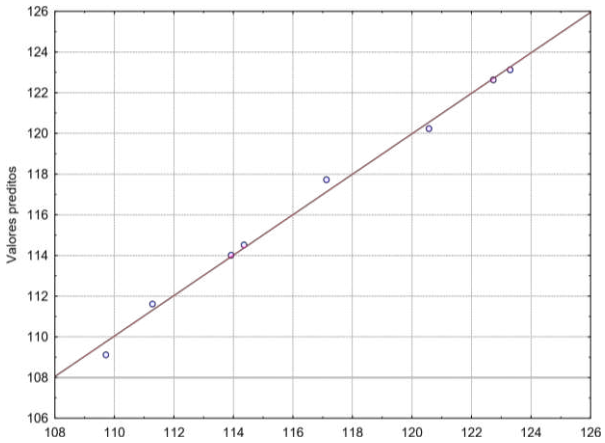


Fonte: o autor (2026)

Observa-se uma dispersão aleatória e homogênea dos resíduos em torno de zero ao longo de todo intervalo predito, sem tendências ou padrões curvilíneos, confirmando a constância da variância.

O gráfico de valores observados versus valores preditos, permite analisar a capacidade preditiva e de ajuste global do modelo matemático em relação aos dados obtidos no laboratório. Esses dados são apresentados na Figura 4.

Figura 4 - Gráfico de valores preditos versus valores observados.

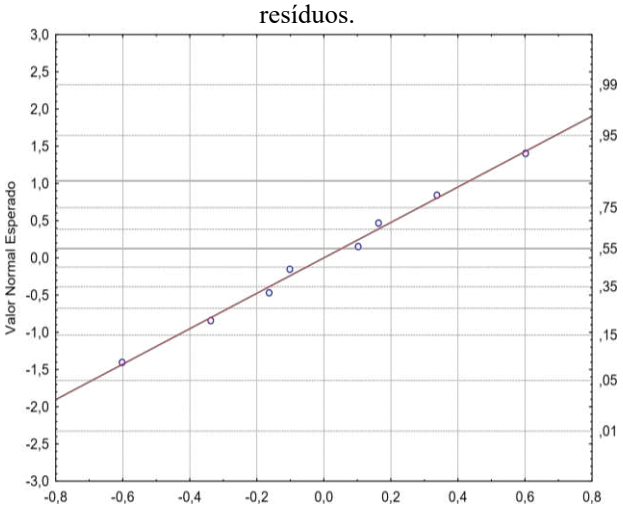


Fonte: o autor (2026)

A proximidade dos pontos experimentais em relação à curva de ajuste demonstra alta correlação e elevada precisão do modelo em descrever o comportamento experimental na faixa observada.

Na Figura 5, observa-se o gráfico de probabilidade normal dos resíduos.

Figura 5 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.



Fonte: o autor (2026)

Os resíduos apresentaram alinhamento satisfatório sobre a reta teórica de normalidade, sem desvios acentuados ou presença de pontos discrepantes, confirmando que os erros residuais seguem a distribuição normal e garantindo a validade estatística realizada.

Com o intuito de avaliar os resultados obtidos a partir de uma linha de base, foram analisados os extratos aquosos de pitanga pela técnica convencional. Para essas extrações, teve-se o valor de EC_{50} igual a 128,315 µg/mL. Percebe-se que a utilização de micro-ondas, em condições otimizadas, pode reduzir significativamente o tempo de extração de compostos bioativos e melhorar a atividade oxidante do extrato, já que em toda a faixa experimental analisada, o extrato aquoso apresentou menores valores de EC_{50} quando comparado à extração convencional. Além disso, comparando-se os valores da Tabela 2 com a literatura Denardin et al. (2015), utilizando o método DPPH, foram encontrados valores de EC_{50} = 110,91 µg/mL para pitanga laranja, e um EC_{50} = 121,87 µg/mL para pitanga vermelha, mostrando boa concordância dos dados encontrados com a literatura.

CONCLUSÃO

A aplicação do planejamento experimental 2^3 permitiu mapear e discutir o efeito das variáveis de processo sobre a resposta de sequestro do radical DPPH (EC_{50}), apresentando um modelo altamente preditivo (R^2 = 0,9945) e com distribuição aleatória e homogênea dos resíduos. O tempo e a potência de extração apresentaram efeitos significativos sobre o EC_{50}, indicando que a utilização de maiores tempos e potências favorece a preservação da capacidade antioxidante dos compostos bioativos, reduzindo sua potencial degradação térmica. Em contrapartida, menores razões solvente-sólido otimizaram a eficiência do processo. A extração por micro-ondas superou a extração convencional por Clevenger, alcançando menores valores de EC50 e reduzindo significativamente o tempo de processamento de 180 para até 40 minutos.

NOMENCLATURA

EC_{50}: Concentração para 50% da AAT [µg/mL]

p: probabilidade dos resultados virem do acaso [-]

REFERÊNCIAS

ALARA, O. R.; ABDURAHMAN, N. H.; UKAEGBU, C. I. Soxhlet extraction of phenolic compounds from Vernonia cinerea leaves and its antioxidant activity. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, [S. l.], v. 11, p. 12-17, Dec. 2018.

AMARAL, S. D. C.; DIAS, I. P.; BARBIERI, S. F.; SILVA, C. E. D. P. D.; PASSOS, A. R.; PICHETH, G. F.; SILVEIRA, J. L. M. From pulp to pectin gels:

Unraveling the rheological and structural properties of pitanga pectins and their acid- and calcium-induced gelation mechanisms. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 371, art. 152793, July 2026.

CUNHA, F. A. B. D.; WACZUK, E. P.; DUARTE, A. E.; BARROS, L. M.; ELEKOFEHINTI, O. O.; MATIAS, E. F. F.; COSTA, J. G. M. D.; SANMI, A. A.; BOLIGON, A. A.; ROCHA, J. B. T. D.; SOUZA, D. O.; POSSER, T.; COUTINHO, H. D. M.; FRANCO, J. L.; KAMDEM, J. P. Cytotoxic and antioxidative potentials of ethanolic extract of Eugenia uniflora L. (Myrtaceae) leaves on human blood cells. **Biomedicine & Pharmacotherapy,** [S. l.], v. 84, p. 614-621, Dec. 2016.

DAHMOUNE, F.; NAYAK, B.; MOUSSI, K.; REMINI, H.; MADANI, K. Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from Myrtus communis L. leaves using response surface methodology. **Food Chemistry,** v. 166, p. 87–95, 2015.

DENARDIN, C. C.; HIRSCH, G. E.; ROCHA, R. F. D.; VIZZOTTO, M.; HENRIQUES, A. T.; MOREIRA, J. C. F.; GUMA, F. T. C. R.; EMANUELLI, T. Antioxidant capacity and bioactive compounds of four Brazilian native fruits. **Journal of Food and Drug Analysis,** [S. l.], v. 23, p. 387-398, 2015.

GAO, M.; SONG, B.; LIU, C. Dynamic microwave-assisted extraction of flavonoids from *Saussurea medusa* Maxim cultured cells. **Biochemical Engineering Journal**, v. 32, n. 2, p. 79-83, 15 nov. 2006.

GOLMAKANI, M.-T.; REZAEI, K. Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from Thymus vulgaris L. **Food Chemistry,** v. 109, n. 4, p. 925–930, 2008.

KAUFMANN, B.; CHRISTEN, P. Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction. **Phytochemical Analysis**, [S. l.], v. 13, n. 2, p. 105-113, Mar./Apr. 2002.

LORENZO, J. M.; VARGAS, F. C.; STROZZI, I.; PATEIRO, M.; FURTADO, M. M.; SANT'ANA, A. S.; ROCCHETTI, G.; BARBA, F. J.; DOMÍNGUEZ, R.; LUCINI, L.; SOBRAL, P. J. D. A. Influence of pitanga leaf extracts on lipid and protein oxidation of pork burger during shelf-life. **Food Research International,** [S. l.], v. 114, p. 47-54, Dec. 2018.

LUCCHESI, M. E.; CHEMAT, F.; SMADJA, J. Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: Comparison with conventional hydro-distillation. **Journal of Chromatography A**, v. 1043, n. 2, p. 323–327, 2004.

MODI, P. I.; PARIKH, J. K.; DESAI, M. A. Sonohydrodistillation: Innovative approach for isolation of essential oil from the bark of cinnamon. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 142, art. 111838, 15 Dec. 2019.

SAMEE-ULLAH; SHAUKAT, F.; KHALIL, A. A.; AKHTAR, M. N.; BILAL, M.; GUO, Y.; HUANG, J.; AADIL, R. M.; ABDI, G.; SUN, X. A comprehensive insight into optimized ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds and antioxidant activities from dandelion (Taraxacum officinale) plant extract using response surface methodology. **Ultrasonics Sonochemistry,** [S. l.], art. 107871, June 2026.

SATO, M.; RAMARATHNAM, N. S., YUMIKO; O., TETSURO; T., M.; OCHI, H. Varietal differences in the phenolic content and superoxide radical scavenging potential of wines from different sources. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** [S. l.], v. 44, n. 1, p. 37-41, jan. 1996.

SINGH, A.; RAJU, R.; MRAD, M.; REDDELL, P.; MÜNCH, G. The reciprocal EC_{50} value as a convenient measure of the potency of a compound in bioactivity-guided purification of natural products. **Fitoterapia,** v. 143, p. 104598, jun. 2020.

STICHER, O. Natural product isolation. **Natural Product Reports,** [S. l.], v. 25, n. 3, p. 517-554, 2008.

COMINUIÇÃO DE CASCAS DE OVO EM MOINHO DE BOLAS E APLICAÇÃO PARA CORREÇÃO DE PH DO SOLO

[1]Gabriel H. C. Barthasson, [2]Luiz Gustavo M. Vieira e [2]Danylo O. Silva

[1] Discente do curso de Mestrado Acadêmico em Engenharia Química – PPGEQ/UFU
[2] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[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: barthasson@ufu.br

RESUMO. O aumento da produção e consumo de ovos no Brasil geram grandes quantidades de cascas, cujo descarte inadequado pode causar problemas ambientais devido à matéria orgânica aderida. Como são compostas majoritariamente por carbonato de cálcio, avaliou-se seu uso como corretivo agrícola alternativo ao calcário mineral, desde que atendam às normas de granulometria da legislação brasileira. Neste trabalho, cascas foram moídas em moinho de bolas SL-36/21 com esferas cerâmicas, em 26 corridas experimentais de planejamento composto central. As amostras foram peneiradas e ajustadas ao modelo Rosin-Rammler-Bennet (RRB), além de submetidas a incubação em solo ácido para verificar a capacidade de correção do pH. Os resultados mostraram que é possível atingir a granulometria exigida e que as cascas moídas elevaram o pH do solo. Apesar de limitações frente aos corretivos minerais, o reaproveitamento das cascas apresenta potencial ambiental e socioeconômico positivo.

Palavras-Chave: resíduos agroindustriais, moagem, sustentabilidade, calagem, corretivo agrícola.

INTRODUÇÃO

A produção de ovos no Brasil atingiu números recordes no ano de 2025, chegando a um total de 5,4 bilhões de dúzias, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Deste total, de acordo com a Associação Brasileira de Proteína Animal – ABPA, cerca de 99% foram destinados para consumo interno, seja *in natura*, na forma de ovo líquido pasteurizado, ovo em pó ou como matéria prima para outros produtos, principalmente alimentícios e cosméticos (ABPA, 2026; IBGE, 2024).

Os elevados valores de produção e consumo levam a uma grande geração 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). A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (*Environmental Protection Agency* – EPA) classificou a casca de ovo como o 15º rejeito mais poluente da indústria alimentícia, enquanto a Comissão Europeia classificou como material perigoso (Pebrianti *et al.*, 2025).

A casca representa por volta de 12% da massa total do ovo e é composta por $CaCO_3$ (94%), $MgCO_3$ (1%), $Ca_3(PO_4)_2$ (1%) e matéria orgânica e outros componentes (4%) (Faridi; Arabhosseini, 2018). O alto teor de cálcio presente nas cascas indica que, devidamente tratadas e processadas, possam servir como uma alternativa sustentável ao calcário mineral, diminuindo os impactos causados tanto pela mineração quanto pelo descarte dos resíduos em aterros (Cree; Rutter, 2015; Magalhães *et al.*, 2018).

O moinho de bolas é um equipamento que consiste em um vaso cilíndrico acoplado a um motor que o faz girar, utilizando um meio de moagem que se move junto com o material a ser moído, promovendo cominuição por impacto e por atrição (Austin; Klimpel; Luckie, 1984).

Grande parte dos solos tropicais apresenta elevada acidez natural em decorrência do intenso intemperismo, da lixiviação de cátions básicos e da predominância de minerais altamente alterados. No Brasil, essa condição é particularmente comum em Latossolos e Argissolos, classes amplamente distribuídas nas regiões agrícolas do país. O corretivo mais empregado nessas regiões é o calcário agrícola, constituído predominantemente por $CaCO_3$ e $MgCO_3$, compostos que também estão presentes nas cascas (Santos *et al.*, 2025).

A Instrução Normativa nº 35/2006 da Secretaria de Defesa Agropecuária dispõe, entre outros pontos, sobre a granulometria de corretivos agrícolas, que devem passar 100% em peneira de 2 mm de abertura, no mínimo 70% em peneira de 0,84 mm e no mínimo 50% em peneira de 0,3 mm (Brasil, 2006).

Diante do exposto, este trabalho possui o objetivo de, utilizando um moinho de bolas e resíduos de casca de ovo, atingir a granulometria especificada pela legislação e testar sua efetividade na redução do pH do solo.

METODOLOGIA

Os resíduos de casca de ovo utilizados neste trabalho foram coletados em estabelecimentos comerciais de Uberlândia – MG e secos em estufa a 85 °C por 24 h, depois transportados até o laboratório onde seria feita a cominuição.

Para o processo de moagem, utilizou-se um moinho de bolas modelo SL-36/21 da marca Solab com recheio de esferas cerâmicas. As Equações 1 a 3 são utilizadas na determinação das variáveis operacionais do moinho (Austin; Klimpel; Luckie, 1984).

$$m_b = JV(1-\phi)\rho_b \quad (1)$$

$$m_m = U(\phi JV)\rho_m \quad (2)$$

$$\Omega = \lambda \frac{42{,}2}{\sqrt{D_m}-d} \quad (3)$$

Fixando-se ϕ em 0,3 e U em 1,0, propôs-se um planejamento composto central com 4 variáveis: tempo (x_1), velocidade de rotação (x_2), diâmetro dos corpos moedores (x_3) e carga de cascas (x_4). O valor de α adotado foi 2, que garantiu que o planejamento fosse rotativo e atendesse os valores fixos da variável x_3, já que os corpos moedores são fabricados em tamanhos específicos (Montgomery, 2013). As variáveis, níveis e valores correspondentes são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Variáveis e níveis do planejamento composto central.

Variável	-2	-1	0	+1	+2
Tempo (x_1) [min]	20	30	40	50	60
Velocidade (x2) [rpm]	30,0	37,5	45,0	52,5	60,0
Diâmetro (x3) [in]	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Carga (x_4) [kg]	1,73	2,08	2,42	2,77	3,12

Fonte: o autor (2026).

Após cada experimento de moagem, o material foi caracterizado utilizando-se peneiras com abertura variando de 0,212 mm até 0,850 mm. A peneira de 2,0 mm de abertura, que é citada na legislação, foi omitida nos peneiramentos, pois o material adquirido já era formado totalmente por partículas de tamanho menor devido ao método de processamento utilizado na fábrica. Os dados de peneiramento então foram ajustados segundo o modelo de distribuição granulométrica Rosin-Rammler-Bennet (RRB), mostrado na Equação 4 (Cremasco, 2018).

$$X = 1 - e^{-\left(\frac{D}{D'}\right)^n} \quad (4)$$

As respostas analisadas nesses experimentos foram: o parâmetro D' do modelo RRB, o Diâmetro Médio de Sauter (DMS), calculado pela Equação 5 e a fração de sólidos que passa pela peneira de abertura 0,300 mm (p%).

$$DMS = \frac{1}{\Sigma\left(\frac{X_i}{D_i}\right)} \quad (5)$$

Adquiriu-se calcário agrícola em uma loja especializada em materiais agrícolas e foi feito o peneiramento do material para verificar sua distribuição granulométrica. Com esses dados em mãos, preparou-se uma amostra de cascas de ovo de granulometria equivalente para ser utilizada também nos testes de incubação. O solo adquirido na região de Uberlândia – MG foi separado em recipientes contendo 400 g de solo mais 100 g de água, que representa cerca de 60% da capacidade de campo desse solo. Foram preparados 3 grupos de amostras, cada um contendo 19 amostras. Cada grupo foi avaliado por um período de tempo diferente (30, 60 e 90 dias). Para cada grupo, as amostras eram constituídas de:

- 1 testemunha (apenas solo mais água);
- 9 amostras contendo solo + calcário mineral, sendo 3 dosagens diferentes em triplicata;
- 9 amostras contendo solo + casca de ovo, em 3 dosagens equivalentes às de calcário, também em triplicata.

As dosagens de calcário utilizadas foram 1,5 $t.ha^{-1}$, 3,0 $t.ha^{-1}$ e 6,0 $t.ha^{-1}$. Os valores adotados no experimento foram decididos com a ajuda de um professor do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia (ICIAG-UFU) e baseados no trabalho de Lo Monaco et al. (2016). Os potes, então, foram fechados com tampa perfurada e armazenados em local sombreado e arejado. A cada 3 dias, cada amostra era pesada e tinha a água perdida durante o período reposta. Ao fim de cada período de incubação, retirou-se as amostras do local de armazenamento e fez-se a leitura utilizando um pHmetro de bancada com a amostra dissolvida em água.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho foram divididos em duas seções, uma referente aos experimentos realizados com moinho e a outra referente aos testes realizados com solo

Processo de Moagem

A Tabela 2 mostra as respostas obtidas para o planejamento composto central realizado para o moinho.

Tabela 2 – Resultados obtidos para o planejamento composto central.

N*	x_1	x_2	x_3	x_4	SMD (mm)	p%	D' (mm)	n	R^2
1	-1	-1	-1	-1	0,2512	0,3469	0,5589	1,3938	0,9970
2	-1	-1	-1	1	0,1654	0,7509	0,2095	0,9184	0,9999
3	-1	-1	1	-1	0,3173	0,1309	1,5966	1,2273	0,9923
4	-1	-1	1	1	0,6071	0,0531	2,8822	1,2683	0,9987
5	-1	1	-1	-1	0,5456	0,0745	2,0975	1,3090	0,9976
6	-1	1	-1	1	0,1721	0,5667	0,3311	1,0697	0,9991
7	-1	1	1	-1	0,2496	0,3948	0,5853	1,2065	0,9960
8	-1	1	1	1	0,5713	0,0668	1,4245	1,8502	0,9943
9	1	-1	-1	-1	0,3979	0,1560	1,3900	1,1266	0,9989
10	1	-1	-1	1	0,3309	0,2198	0,8228	1,3048	0,9994
11	1	-1	1	-1	0,5997	0,0565	3,0703	1,2100	0,9988
12	1	-1	1	1	0,5546	0,0725	2,2786	1,2645	0,9990
13	1	1	-1	-1	0,5142	0,0840	1,4190	1,5613	0,9973
14	1	1	-1	1	0,4552	0,1156	1,1618	1,5443	0,9975
15	1	1	1	-1	0,6426	0,0407	2,0325	1,6996	0,9950
16	1	1	1	1	0,5594	0,0666	1,6213	1,5976	0,9969
17	-2	0	0	0	0,5382	0,0751	1,5974	1,5187	0,9977
18	2	0	0	0	0,4252	0,1365	1,0971	1,4660	0,9982
19	0	-2	0	0	0,3594	0,1960	0,8859	1,3699	0,9989
20	0	2	0	0	0,6021	0,0535	1,9679	1,5543	0,9970
21	0	0	-2	0	0,3891	0,1621	1,0247	1,3860	0,9983
22	0	0	2	0	0,3208	0,2320	0,8395	1,2546	0,9989
23	0	0	0	-2	0,4304	0,1400	1,2717	1,2850	0,9992
24	0	0	0	2	0,3852	0,1784	1,2987	1,2181	0,9898
25	0	0	0	0	0,3726	0,1792	1,0883	1,2170	0,9993
26	0	0	0	0	0,4411	0,1238	1,1594	1,5137	0,9962

Fonte: o autor (2026).

Foi possível observar que o modelo RRB apresenta coeficientes de determinação próximos de 1,0 para todos os pontos experimentais, indicando que os dados experimentais são bem representados pelas equações obtidas.

Ao analisar a coluna de respostas referentes à variável p%, vê-se que apenas as condições experimentais n.º 2 e n.º 6 atenderam a especificação indicada pela Instrução Normativa n.º 35/2006, de que 50% das partículas devem passar por peneira de abertura 0,300 mm.

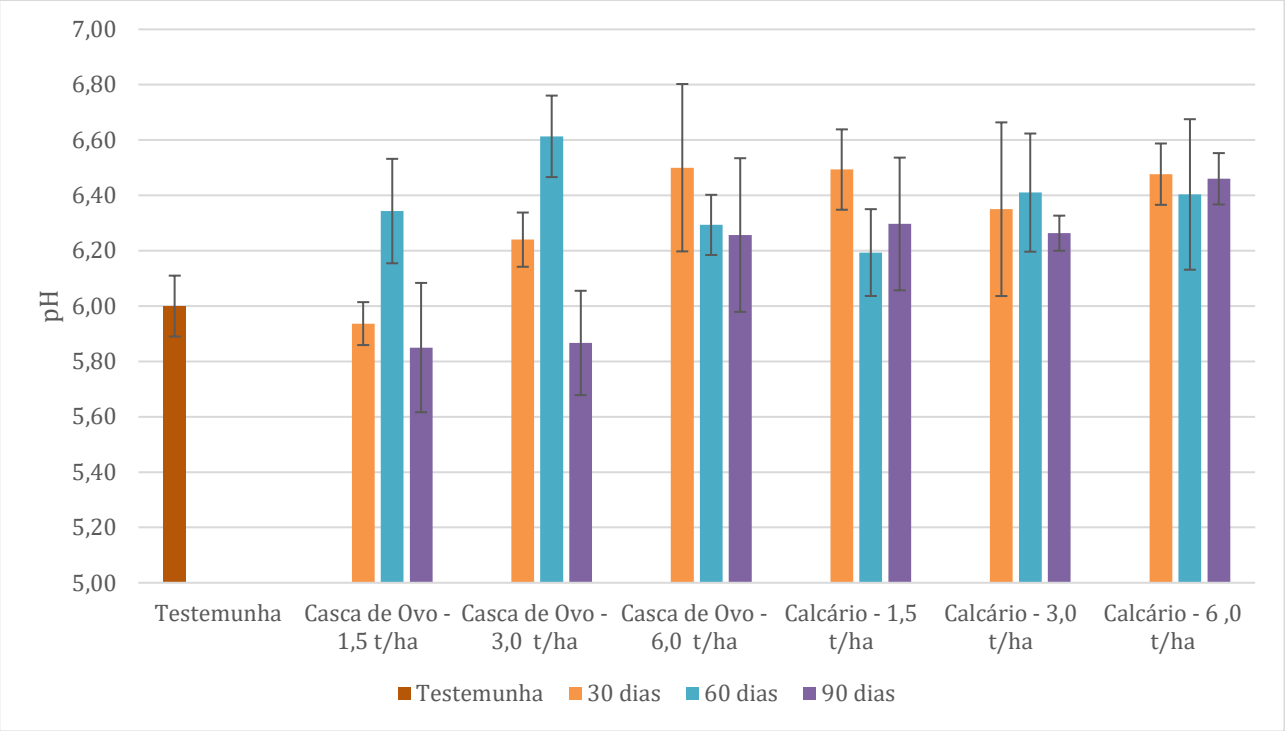
Dessa forma é possível afirmar que alguma condições experimentais aplicadas no processo de moagem conseguem atingir os valores desejados, mas uma análise estatística detalhada e utilização de técnicas de otimização são necessárias para determinar o ponto ótimo que atinja esses valores com menor esforço experimental. Tal análise pode ser feita em trabalho futuro pelos autores

Testes de Incubação

Como para cada dosagem e período foram feitos experimentos em triplicata, calculou-se a média e desvio padrão de combinação de material e dosagem, além da média da testemunha ao longo dos 90 dias. Os valores de pH obtidos assim são mostrados na Figura 1.

É possível observar que o efeito do calcário mineral na estabilização do pH do solo acontece de forma mais veloz, para as três diferentes dosagens, em 30 dias o pH do solo já alcançou um valor mais elevado e manteve-se estável nas próximas análises.

Figura 1 – pH das amostras de solo.



Fonte: o autor (2026).

Já em relação à casca de ovo, percebe-se que a dosagem influencia mais na alteração do pH. Devido ao fato de a casca moída não passar pelos mesmos processos de preparo do calcário agrícola e o $CaCO_3$ presente estar numa estrutura mais rígida, a liberação de ânions ao solo acontece de forma mais gradual, então o pico de pH para as dosagens de 1,5 $t.ha^{-1}$ e 3,0 $t.ha^{-1}$ ocorreram na análise de 60 dias, enquanto a maior dosagem chegou ao maior valor já na análise de 30 dias.

É visível também uma queda no pH analisado nas amostras com cascas de ovo ao fim dos 90 dias de incubação para as dosagens mais baixas. Uma possibilidade é que o calcário liberado não foi suficiente para absorver todos os cátions presentes no solo e seu poder de neutralização, em dosagens menores, seja mais baixo. Entretanto, é possível dizer que, ainda que não seja totalmente eficiente como o calcário agrícola, que é um produto próprio para as correções, a casca de ovo moída possui potencial e consegue corrigir o pH do solo a um nível parecido.

Nota-se também que a quantidade de cascas de ovo utilizada é ligeiramente superior à de calcário, devido ao fato de ser constituída apenas por 94% de $CaCO_3$. Dessa forma, é interessante que essa técnica seja aplicada em propriedades e plantações de menor área, já que além da quantidade maior utilizada, a disponibilidade de cascas também não é tão grande quanto de calcário.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que a casca de ovo moída em moinho de bolas pode atingir a granulometria exigida pela legislação brasileira para corretivos agrícolas, apresentando características físicas compatíveis com o uso em solos ácidos. Embora o calcário mineral tenha promovido uma correção mais rápida e estável do pH, a casca de ovo mostrou potencial significativo, especialmente em dosagens mais elevadas. A utilização desse resíduo como alternativa sustentável ao calcário agrícola contribui para a redução de impactos ambientais associados tanto ao descarte inadequado. Dessa forma, agrega-se valor a um subproduto das agroindústrias, além de abrir espaços para colaboração com pequenos produtores e estabelecimento de uma cadeia circular.

O aproveitamento das cascas de ovo representa uma solução promissora, que merece aprofundamento em estudos futuros, como análise estatística do planejamento experimental, podendo gerar superfícies de resposta e calcular as condições ótimas do processamento de moagem através de técnicas de otimização, além de estudos quanto à eficiência agronômica, custos de processamento e aplicabilidade em diferentes tipos de solo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (408872/2023-3) pelo apoio fornecido ao longo deste trabalho. Também agradecem à Panificadora Serv Pão e à Kimassa Alimentos pelo fornecimento das cascas de ovos utilizadas nos experimentos de moagem e ao Grupo Safrar pelas amostras de solo e análises realizados nos testes de incubação.

NOMENCLATURA

D_m – diâmetro interno do moinho [m];
d – maior diâmetro do recheio [m];
J – fator de enchimento do moinho;
λ – constante de proporcionalidade para a velocidade crítica;
m_b – massa de recheio [kg];
m_m – massa de material a ser moído [kg];
Ω – velocidade de rotação do moinho [rpm];
ϕ – porosidade;
ρ_b – densidade do recheio [kg/m³];
ρ_m – densidade do material a ser moído [kg/m³];
U – fator de preenchimento (fração dos espaços vazios do leito que serão ocupados pelo material a ser moído);
V – volume do moinho [m³];
X – fração acumulativa;
D – diâmetro de partícula [mm]
D' – Parâmetro do modelo RRB que representa o diâmetro quando $X = 63,2\%$ [mm].
n – parâmetro de forma modelo RRB;
DMS – diâmetro médio de Sauter [mm];
X_i – fração retida na peneira;
D_i – diâmetro médio de peneira [mm];

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL - ABPA. **Relatório Anual 2026**. [*S. l.*]: [*s. d.*], 2026. Disponível em: https://abpa-br.org/wp-content/uploads/2026/04/relatorio_ABPA-2804_DIGITAL.pdf. Acesso at: 4 Aug. 2026.

AUSTIN, L. G.; KLIMPEL, R. R.; LUCKIE, P. T. **PROCESS ENGINEERING OF SIZE REDUCTION: BALL MILLING.** [*S. l.*]: Soc of Mining Engineers of AIME, 1984. Disponível em: https://books.google.com/books/about/Process_Engineering_of_Size_Reduction.html?hl=pt-BR&id=7uScQgAACAAJ. Acesso at: 4 Sep. 2025.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 35, de 4 de Julho de 2006.** Brasília, 2006. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2023-03/instruouo_normativa_35_2006.pdf. Acesso at: 4 Sep. 2025.

CREE, D.; RUTTER, A. Sustainable Bio-Inspired Limestone Eggshell Powder for Potential Industrialized Applications. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [*s. l.*], vol. 3, no. 5, pp. 941–949, 2015. Disponível em: https://pubs.acs.org/sharingguidelines. Acesso at: 24 Feb. 2025.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. 3. ed. [*S. l.*]: Blucher, 2018.

FARIDI, H.; ARABHOSSEINI, A. Application of eggshell wastes as valuable and utilizable products: A review. **Research in Agricultural Engineering**, [*s. l.*], vol. 64, no. 2, pp. 104–114, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.17221/6/2017-RAE. Acesso at: 4 Sep. 2024.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Produção da Pecuária Municipal 2024**. [*S. l.*]: [*s. d.*], 2025. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm_2024_v52_br_informativo.pdf. Acesso at: 23 Feb. 2026.

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.*], vol. 23, no. 6, pp. 584–590, 2016.

MAGALHÃES, M. do C. *et al.* Tratamento e valorização agrícola da casca de ovo. **Revista de Ciências Agrárias**, [*s. l.*], vol. 34, no. 2, pp. 191–204, 2018. Disponível em: https://revistas.rcaap.pt/rca/article/view/15962. Acesso at: 25 Feb. 2025.

MONTGOMERY, D. C. . **Design and analysis of experiments**. [*S. l.*]: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

PEBRIANTI, S. A. *et al.* FOOD SAFETY CONSIDERATIONS OF EGGSHELL POWDER FOR FOOD APPLICATIONS: A REVIEW. **Journal of Innovation Food and Animal Science (JIFAS)**, [*s. l.*], vol. 1, no. 2, pp. 43–51, 2025. Disponível em:

https://doi.org/10.46510/jifas.v1i2.366. Acesso at: 10 Jul. 2026.

SANTOS, H. G. dos *et al.* **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 6. ed. Brasilia: Embrapa, 2025. Disponível em: http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/1176834. Acesso at: 5 Aug. 2026.

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.*], vol. 3, no. 8, pp. 1159–1166, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss8pp1159-1166. Acesso at: 4 Nov. 2024.

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA VAZÃO DE AR EM UM SECADOR SOLAR DE BANDEJAS COM VENTILAÇÃO FOTOVOLTAICA

[1]Larissa S. Menezes, [2]Luís Eduardo Esteves de Oliveira, [1]Laila Alonso, [1]Mikaela Serafim Miranda, [3]Líbia Diniz Santos e [3]Luiz Gustavo Martins Vieira

[1] Discente do curso de pós-graduação em Engenharia Química da UFU
[2] Discente do curso de graduação em Engenharia Química da UFU
[3] Professor(a) 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: larissa.menezes@ufu.br

RESUMO. Secadores de bandeja são amplamente utilizados na indústria alimentícia e no processamento de sólidos particulados, obtendo produtos com baixo teor de umidade e alta uniformidade. A qualidade do produto final esta relacionada à homogeneidade da distribuição de ar no interior do secador, a qual é afetada por alguns fatores como: a distribuição das bandejas, distância dos defletores, posicionamento do ventilador e os parâmetros de vazão e velocidade do ar. Embora esses fatores sejam reconhecidos na literatura, há carência de estudos que quantifiquem a influência da variação da capacidade operacional do soprador sobre o escoamento interno. Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo analisar o comportamento da vazão e da velocidade do ar em um secador solar de bandejas com ventilação fotovoltaica, à medida que a rotação do soprador fosse progressivamente aumentada. Os resultados evidenciaram uma relação positiva entre o incremento da potência do soprador e a o aumento da velocidade média do escoamento, fornecendo bases empíricas para a operação otimizada desse tipo de equipamento.

Palavras-Chave: secagem, velocidade do ar, soprador.

INTRODUÇÃO

O processo de secagem de materiais sólidos é uma operação unitária que visa à eliminação parcial ou total da umidade através da evaporação desta, sendo empregado principalmente na preservação de alimentos. A maioria das frutas e hortaliças apresenta alto conteúdo de umidade quando na forma *in natura*, o que as caracteriza como produtos perecíveis. Portanto, a secagem desses produtos representa uma alternativa de conservação que proporciona maior vida de prateleira, além de redução dos custos com armazenamento e transporte (Andreola, 2013).

A secagem é uma operação unitária associada à remoção de pequenas quantidades de líquido, geralmente água, de matérias-primas ou materiais processados. Trata-se de uma tecnologia antiga empregada na conservação de alimentos e amostras biológicas provenientes de diversas fontes, como tecidos vegetais e animais, fluidos corporais, culturas de células e caldos de fermentação microbiana. Nesse caso, a água é removida para interromper ou retardar o crescimento de microrganismos deteriorantes, bem como a ocorrência de reações químicas. Alternativamente, a secagem tem sido utilizada em operações de processamento subsequentes, na redução da massa e do volume do produto como etapa final de processamento antes da embalagem, ou na elaboração de produtos em pó (Putranto e Chen, 2019).

A umidade é um dos principais fatores que regulam o nível de deterioração dos alimentos. Está comprovado que a atividade da água é um fator fundamental para a preservação da matriz alimentar, estabilização do fornecimento de alimentos e desenvolvimento de diversos tipos de produtos com longa vida útil (Rifna, Dwivedi e Chauhan, 2022).

A secagem, em métodos tradicionais, acontece em dois processos simultâneos. O primeiro envolve a transferência de energia, principalmente na forma de calor, do ambiente circundante para evaporar a umidade superficial. O segundo processo se trata da transferência da umidade interna para a superfície do material e sua subsequente evaporação devido ao primeiro processo (Carvalho, 2018).

Os secadores solares de bandejas, que utilizam a radiação solar com fonte primária de calor, surgem diante da crescente demanda por processos produtivos sustentáveis. O aquecimento do ar por meio da energia solar destaca-se como uma alternativa viável e de reduzido impacto ambiental. A integração de um sistema de ventilação forçada, alimentado por painéis fotovoltaicos, potencializa seu desempenho e confere ao equipamento total autonomia energética (Dionissios e

Ghiaus, 2006; Kamarulzaman, Hasanuzzaman e Rahim, 2021).

Em secadores de bandejas, a eficácia da desidratação esta ligada à uniformidade da distribuição do ar no interior da câmara, uma vez que perfis heterogêneos de temperatura e velocidades podem gerar produtos com umidade divergente entre as bandejas. Nesse sentido, a configuração do sistema de ventilação forçada viabiliza um escoamento organizado e permanente sobre o material, acelerando a cinética da secagem e promovendo a homogeneização do teor de umidade final (Amanlou e Zomorodian, 2010; Asrate, Tadle e Mihretie, 2026).

Apesar dessa relevância, a medição sistemática da vazão e da velocidade do ar no interior desses secadores ainda é escasso na literatura. Perante a este cenário, o presente estudo busca caracterizar experimentalmente a velocidade do ar e calcular a vazão em um secador solar de bandejas com ventilação forçada, cujo soprador é alimentado por um sistema fotovoltaico, contribuindo para a caracterização fluidodinâmica do equipamento.

METODOLOGIA

O secador solar empregado nos testes foi construído durante a pesquisa de Silva (2017), na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), campus Santa Mônica, e encontra-se apresentado na Figura 1. Trata-se de um secador solar de exposição indireta, no qual o ar de secagem é impulsionado por um soprador, promovendo a convecção forçada. O sistema é constituído por quatro componentes principais: um soprador alimentado por energia fotovoltaica, um coletor solar, uma câmara de secagem e um exaustor eólico.

Figura 1 – Secador solar de badejas (à esquerda) e soprador movido a energia fotovoltaica (à direita).



Fonte: acervo pessoal dos autores.

Determinação da vazão

Os testes de determinação da vazão de ar foram conduzidos na área de entrada da câmara de secagem, com dimensões de 51,5 por 11,5 cm. A área retangular foi dividida em nove subáreas de dimensões iguais. A umidade relativa média do ar durante o experimento foi de 41 ± 4 % e a temperatura de 27,2 ± 2,0 °C. Os ensaios foram realizados em triplicata, variando-se a capacidade de funcionamento do soprador de 10 a 100%. A velocidade do ar foi medida no centro geométrico de cada subárea utilizando um anemômetro HT-9829 da HIGHMED®. A vazão volumétrica foi determinada utilizando o método área-velocidade (método dos centroides) (Fox, McDonald e Pritchard, 2019), conforme:

$$Q = \sum_{i=1}^{n} A_i \, v_i \qquad (1)$$

em que Q é a vazão volumétrica em m^3/s, A_i é a área da i-ésima subárea (m^2) e v_i é a velocidade média do ar medida do centro dessa subárea (m/s). Para apresentar os resultados, a vazão volumétrica foi transformada para m^3/h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

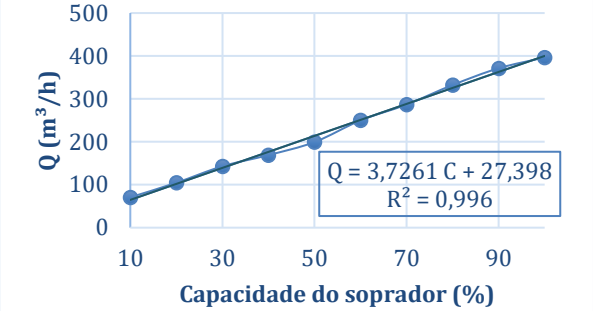
Os valores de vazão calculados para as diferentes capacidades de funcionamento do soprador, variando de 10 a 100%, estão apresentados na Tabela 1 e na Figura 2.

Tabela 1 – Vazão volumétrica de ar em (m³/h) em função da capacidade de funcionamento do soprador fotovoltaico.

% soprador	Q (m³/h)
10	70,8 ± 0,3
20	104,6 ± 0,4
30	143,0 ± 0,5
40	169,0 ± 0,5
50	199,3 ± 0,6
60	249,9 ± 0,8
70	286,8 ± 0,9
80	332,3 ± 0,9
90	371,3 ± 1,0
100	396,4 ± 1,1

Fonte: os autores.

Figura 2 – Gráfico capacidade do soprador (%) *versus* vazão de ar: Q (m³/h).



Fonte: os autores.

Os resultados apresentados evidenciam o aumento da vazão volumétrica do ar com o incremento da capacidade de funcionamento do soprador. A vazão variou de 70,75 ± 0,33 m³/h, para 10% de funcionamento, a 396,41 ± 1,06 m³/h, para 100%, indicando que o aumento da rotação do soprador promoveu maior movimentação de ar através da entrada da câmara de secagem. Esse comportamento é esperado, uma vez que o aumento da capacidade de operação do equipamento resulta em maior velocidade do escoamento e, consequentemente, maior vazão volumétrica.

Observa-se ainda uma tendência aproximadamente linear entre a capacidade de funcionamento do soprador e a vazão obtida. Considerando os valores experimentais, a relação apresentou elevado coeficiente de determinação (R^2 = 0,996), indicando forte associação entre as variáveis na faixa avaliada. Entretanto, a variação da vazão não foi proporcional em todos os incrementos de 10% da capacidade, evidenciando que o comportamento do sistema não pode ser descrito simplesmente por uma relação de proporcionalidade direta. Isso é constatado pela equação ajustada apresentada no gráfico, que descreve a relação entre a capacidade do soprador e a vazão de ar por meio de um modelo linear com intercepto positivo de 27,398 m³/h, indicando que a relação entre as variáveis não passa pela origem.

Estudos como o de Siagian *et al*. (2024) observaram que a variação da velocidade do ar influencia o desempenho do coletor solar, sendo que maiores velocidades favoreceram a transferência de calor e a eficiência do coletor, enquanto condições de menor velocidade resultaram em maiores temperaturas da placa absorvedora. Além disso, Ephrem *et al*. (2025), em uma revisão sistemática sobre tecnologias de secagem solar de café, destacaram a temperatura e a vazão de ar como parâmetros fundamentais para o desempenho do processo, uma vez que o fluxo de ar influencia a transferência de massa e a remoção da umidade do produto.

Dessa forma, a caracterização da vazão em função da capacidade de funcionamento do soprador é relevante para a operação do secador solar, uma vez que a vazão de ar constitui um dos parâmetros que influenciam as condições de transferência de calor e massa durante a secagem. Assim, os valores determinados permitem estabelecer as condições de escoamento do ar para diferentes níveis de operação do soprador, possibilitando a seleção de uma vazão adequada às condições experimentais de secagem.

CONCLUSÃO

De acordo com as condições operacionais e experimentos realizados, constatou-se que o aumento da capacidade de funcionamento do soprador resulta em um incremento da vazão volumétrica de ar no interior do secador. Esse comportamento, confirmou que o sistema de ventilação é capaz de operar em diferentes regimes de vazão, permitindo ajustes conforme às condições necessárias para o processo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Educação Tutorial do curso de Engenharia Química (PET-EQ) pelo suporte financeiro e institucional concedido para a realização desta pesquisa.

NOMENCLATURA

Q:	vazão volumétrica	$[m^3/h]$
A_i:	área da i-ésima subárea	$[m^2]$
v_i:	velocidade média do ar medida no centro dessa subárea	$[m/s]$

REFERÊNCIAS

AMANLOU, Y.; ZOMORODIAN, A. Applying CFD for designing a new fruit cabinet dryer. *Journal of Food Engineering*, v. 101, n. 1, p. 8–15, 2010.

ANDREOLA, K. Secagem de cenoura (*Daucus carota* L.) assistida por micro-ondas, PPG/ Faculdade de

Engenharia Química da Unicamp, Campinas-SP. (Dissertação de Mestrado), 2013.

ASRATE, D. A.; TADLE, F. B.; MIHRETIE, Y. D. Enhancement of airflow uniformity in multi-tray dryers through a CFD-integrated sequential linear programming framework. *Scientific Reports*, v. 16, art. 4226, 2026.

CARVALHO, L . Secagem de cascalho de perfuração via micro-ondas com agitação. . PPG/ Faculdade de Engenharia Química da UFU, Uberlândia-MG. (Dissertação Mestrado em Engenharia Química), 2018

DIONISSIOS, P. M.; GHIAUS, A . Dried product quality improvement by air flow manipulation in tray dryers, Journal of Food Engineering, Volume 75, Issue 4, 542-550 p., 2006.

EPHREM, M. M.; SILESHI K. D.; ADDISU B.; KIDIST F. W.; MUYIWA S. A. Investigating the Performance and Optimization of Solar Coffee Drying Technologies - A Systematic Review. Journal of Food Processing and Preservation, 2025.

KAMARULZAMAN, A.; HASANUZZAMAN, M.; RAHIM, N. A. Global advancement of solar drying technologies and its future prospects: A review. *Solar Energy*, v. 221, p. 559–582, 2021.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J.Introduction to Fluid Mechanics. 9. ed. Hoboken: Wiley, 2019.

PUTRANTO, A; CHEN, X. Comprehensive Biotechnology, Elsevier, 820-833 p., 2019.

RIFNA, E. J.; DWIVEDI, M.; CHAUHAN, O. P. Role of water activity in food preservation. In: CHAUHAN, O. P. (ed.). *Advances in food chemistry: Food components, processing and preservation*. Singapore: Springer, 2022. p. 39–64.

SIAGIAN, P.; NAPITUPULU, F.H.; AMBARITA, H.; SIHOMBING, H.V.; SIBAGARIANG, Y.P.; SIAGIAN, H.S. The Effect of Varying the Air Flow in a Solar Collector on the Quality of Arabica Coffee Beans. Fluids, 2024.

SILVA, J. P. S. Utilização de energia solar para secagem de microalgas. PPG/ Faculdade de Engenharia Química da UFU, Uberlândia-MG. (Dissertação Mestrado em Engenharia Química), 2017.

EFEITO DA ESTRUTURA CRISTALINA E DA REGRA DE COMBINAÇÃO NO CALOR ISOSTÉRICO DE ADSORÇÃO DO R-134A EM CU-BTC VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR GCMC

[1]Pedro Antonio A. Oliveira, [2]Felipe B. Silva e [3]Lucienne L. Romanielo

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Aluno de mestrado do curso de 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: pedro.alvaradoo@ufu.br

RESUMO. Este trabalho avaliou, por simulações moleculares GCMC no software Cassandra, o calor isostérico de adsorção do R-134a nas estruturas ativada e parcialmente ativada do Cu-BTC, empregando as regras de combinação Lorentz-Berthelot (LB) e Size-Weighted (SW), comparando os resultados com dados experimentais da literatura a 323,15 K. Os resultados mostraram boa concordância entre simulação e experimento em baixa cobertura, mas divergência significativa em coberturas mais altas, onde as simulações indicaram aumento do calor isostérico de adsorção, atribuído a interações cooperativas entre moléculas de R-134a, enquanto o experimento apresentou queda próximo à saturação. A regra SW superestimou o calor isostérico em relação à LB, com diferenças superiores a 10 kJ/mol nas maiores coberturas, tornando a LB a regra mais adequada para descrever o comportamento experimental. O efeito da estrutura mostrou-se pouco expressivo entre as duas formas do Cu-BTC avaliadas.

Palavras-Chave: refrigerantes, cassandra, mof, lennard-jones, adsorção.

INTRODUÇÃO

A busca de opções para a mitigação do aumento do aquecimento global no mundo, tem sido cada vez mais intensificada, devido a emenda de Kigali, firmada em 2016 no âmbito do Protocolo de Montreal, que estabelece cronogramas de redução do consumo de HFCs para diferentes grupos de países; no caso do Brasil e demais países em desenvolvimento do Grupo 1, a meta prevê redução de até 80% até 2045, com início do congelamento do consumo em 2024 (Brasil, 2023). Analisando os contribuintes desse problema mundial, destacam-se os HFCs, também designados como fluidos refrigerantes, que são substâncias químicas utilizadas como meio de transporte para absorver o calor de um ambiente e liberá-lo em outro (hidrofluorcarbonetos), tais fluidos possuem alto GWP (Global Warming Potential), ou seja, eles têm um alto potencial na contribuição do efeito estufa. Para que seja amenizada sua contribuição, faz-se necessário a redução, reutilização e a separação correta desses fluidos.

Um exemplo desses fluidos é o HFC-134a, comumente encontrado em ar-condicionados automotivos, refrigeração doméstica e comercial e climatização de grandes edifícios. Como forma de captura e separação desses fluidos, destacam-se os MOFs (estruturas metal-orgânicas), que possuem alta área superficial, alta seletividade e baixo custo energético (Li *et al*., 2011). O Cu-BTC é um importante MOF para esse trabalho, porém, a presença de oxigênios axiais (originários das moléculas de água), pode alterar significativamente a alocação do fluido dentro da estrutura, fazendo com que sua área superficial seja reduzida. Diante dessa problemática, a simulação molecular apresenta-se como uma ferramenta importante para investigar como essa variação estrutural afeta o processo de adsorção, permitindo prever o comportamento do sistema em nível atomístico com menor custo e tempo em relação a ensaios experimentais. Em particular, o método de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico (GCMC) é amplamente utilizado para a predição de isotermas de adsorção, simulando o equilíbrio termodinâmico do fluido em condições de potencial químico, volume e temperatura constantes.

Além da quantidade adsorvida, a avaliação do calor isostérico de adsorção (Qst) é fundamental para essa análise, pois fornece informações sobre a intensidade das interações entre o fluido e o adsorvente ao longo do preenchimento dos poros, permitindo identificar a heterogeneidade energética dos sítios de adsorção e o impacto de diferentes representações cristalográficas sobre os sítios metálicos abertos de cobre, que apresentam maior afinidade por moléculas polares como o HFC-134a. Somado a isso, a correta

descrição dessas interações depende da regra de combinação utilizada para os parâmetros cruzados de Lennard-Jones, sendo comparadas neste trabalho a regra clássica de Lorentz-Berthelot (LB) e a regra Size-Weighted (SW), proposta por Romanielo *et al*. (2020), que incorpora o efeito do tamanho dos átomos visando maior caráter preditivo em sistemas confinados.

Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar, por meio de simulações moleculares no ensemble GCMC, o calor isostérico de adsorção do HFC-134a nas estruturas parcialmente ativada e ativada do Cu-BTC, utilizando as regras de combinação Lorentz-Berthelot e Size-Weighted, a fim de compreender como a hidratação da estrutura e a escolha da regra de mistura impactam o perfil do calor isostérico em função da quantidade adsorvida.

METODOLOGIA

As simulações moleculares deste trabalho foram conduzidas no ensemble Grande Canônico (μVT), por meio do software Cassandra v1.1 (Shah *et al*., 2017). Nesse ensemble, o potencial químico (μ), o volume (V) e a temperatura (T) do sistema são mantidos constantes, enquanto o número de moléculas do fluido adsorvido (N) e a energia do sistema flutuam ao longo da simulação, por meio de movimentos de inserção, deleção, translação e rotação de moléculas. Após a fase de equilibração, essas grandezas passam a flutuar em torno de valores médios estáveis, correspondentes ao estado de equilíbrio termodinâmico do sistema naquele potencial químico, sendo essas médias e flutuações posteriormente utilizadas na determinação da quantidade adsorvida e do calor isostérico. Essa característica torna o ensemble μVT particularmente adequado para a predição de isotermas de adsorção, uma vez que cada valor de potencial químico simulado pode ser convertido em uma pressão de equilíbrio correspondente, permitindo a construção direta da curva de quantidade adsorvida em função da pressão. Os resultados foram comparados com os dados experimentais de Sosa *et al.* (2022).

As interações intermoleculares foram descritas pelo potencial de Lennard-Jones, sendo os parâmetros cruzados entre espécies distintas (adsorbato-adsorvente) obtidos por meio de duas regras de combinação: a regra clássica de Lorentz-Berthelot (LB) e a regra Size-Weighted (SW), proposta por Romanielo *et al*. (2020), que se diferencia da LB por ponderar a profundidade do poço de potencial (ε_{ij}) pelos parâmetros de tamanho atômico de cada espécie, conforme apresentado na Equação 1.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\frac{\sigma_i}{\sigma_j}*\varepsilon_i + \frac{\sigma_j}{\sigma_i}*\varepsilon_j}{2} \quad (1)$$

Estrutura do Cu-BTC

O adsorvente utilizado neste trabalho foi o Cu-BTC, também conhecido como HKUST-1 ou MOF-199, avaliado em duas configurações estruturais: ativada e parcialmente ativada. A primeira apresenta os sítios metálicos de cobre completamente acessíveis, enquanto a segunda retém, em posição axial, um átomo de oxigênio (Oe) coordenado ao Cu, correspondente à água que não foi totalmente removida durante o processo de ativação térmica do material. As duas estruturas são ilustradas na Figura 1. Os parâmetros do campo de força utilizados para descrever os átomos do sólido, foram obtidos da literatura (Diógenes *et al*., 2024).

Figura 1a – MOF Cu-BTC (Estrutura ativada)

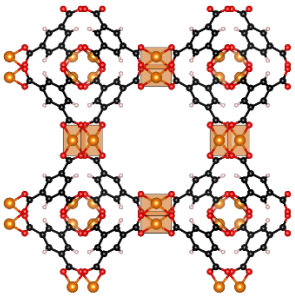
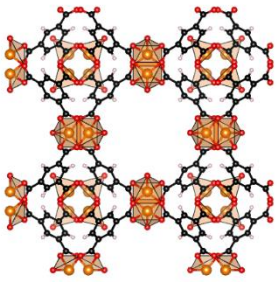


Figura 1b – MOF Cu-BTC (Estrutura parcialmente ativada)

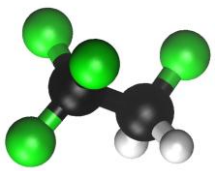


Fonte: o autor (2026).

Fluido R-134a

O fluido refrigerante estudado, R-134a, teve sua estrutura molecular (Figura 2) e seus parâmetros de interação descritos com base no campo de força desenvolvido por Peguin *et al*. (2008).

Figura 2 – Estrutura molecular do HFC-134a.



Fonte: o autor (2026).

Cálculo do calor isostérico

O calor isostérico de adsorção (qst) foi determinado diretamente a partir das simulações no ensemble μVT. Sua obtenção parte da relação entre a entalpia da fase gasosa e a derivada da energia interna do sistema confinado em relação ao número de moléculas adsorvidas, a temperatura e volume constantes (Equação 2) (Vuong; Monson, 1996).

$$q_{st} = H^b - \left(\frac{\partial U^a}{\partial N^a}\right)_{T,V^a} \quad (2)$$

O termo derivativo da Equação 2 foi calculado a partir das flutuações de energia e do número de moléculas amostradas durante a simulação, conforme expresso na Equação 3.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{\langle UN\rangle - \langle U\rangle \langle N\rangle}{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2} \quad (3)$$

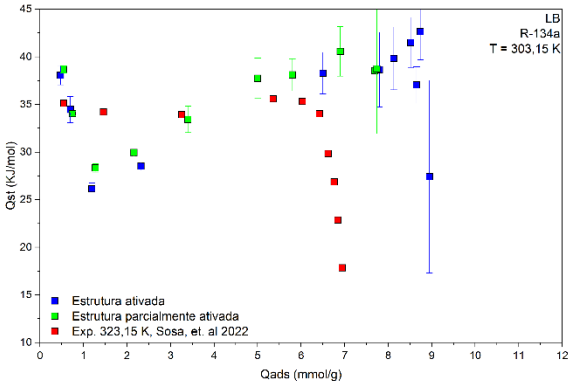
Assim, para cada ponto da isoterma, o qst foi calculado a partir das médias e flutuações das grandezas termodinâmicas obtidas na etapa de produção de cada simulação, permitindo a avaliação da energética do processo de adsorção em função da quantidade adsorvida, tanto para a estrutura ativada quanto para a parcialmente ativada do Cu-BTC.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 compara o calor isostérico (Qst) simulado pela regra de combinação LB nas duas estruturas do Cu-BTC (ativada e parcialmente ativada) com os dados experimentais de Sosa *et al*. (2022). Nota-se que os pontos das duas estruturas simuladas são praticamente sobrepostos ao longo de toda a faixa de cobertura. Isso indica que, para o modelo computacional, a diferença estrutural entre as duas formas do material não impactou significativamente o perfil de adsorção nas condições avaliadas.

Na região de baixa cobertura, os valores simulados apresentam uma proximidade ao dado experimental, embora o modelo mostre uma oscilação (perto de 1,5 mmol/g) que não ocorre na prática. A principal diferença aparece em coberturas mais altas. A simulação aponta para um aumento contínuo do Qst, o que reflete o peso crescente das interações entre as próprias moléculas do gás no modelo, enquanto o experimento real sofre uma queda abrupta ao se aproximar da saturação.

Figura 3 – Gráfico do Calor Isostérico de adsorção, em função da quantidade adsorvida (Simulação GCMC). Utilizando regra LB e variando a estrutura. As barras de erro indicam o desvio padrão de cada ponto da simulação.



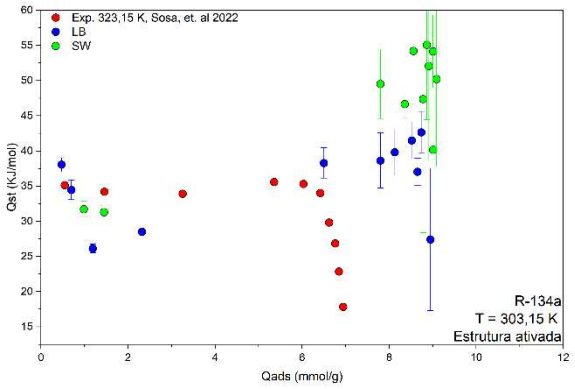
Fonte: o autor (2026).

Ao observar as Figuras 4 e 5, há a comparação entre as regras LB e SW fixando uma das estruturas, nota-se que ambas começam com valores de Qst próximos ao experimental em baixa cobertura, porém com um detalhe que impacta a análise: a regra LB sofre uma queda mais pronunciada (um mínimo local) entre 1,0 ~ 2,0 mmol/g, enquanto a SW se mantém mais estável nessa mesma região. À medida que a cobertura avança, a regra SW passa a superestimar consideravelmente o calor isostérico em relação à LB, chegando a diferenças superiores a 10 kJ/mol nas maiores coberturas. Como esse comportamento se repete nas duas estruturas do Cu-BTC, fica claro que o aumento exagerado do Qst pela regra SW está relacionado à forma como ela calcula a energia de interação cruzada entre o cobre e os átomos do R-134a, e não a um efeito geométrico de uma estrutura específica.

No balanço geral, a regra LB conseguiu se manter mais próxima dos valores experimentais ao longo da maior parte da isoterma. Entretanto, ainda assim há uma divergência muito aparente ao comparar com o dado experimental.

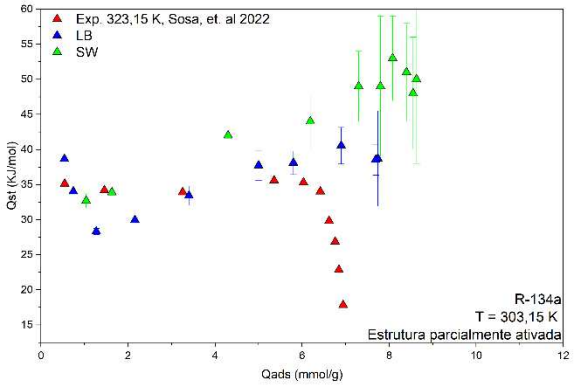
Um padrão observado nos gráficos é a diferença de tendência entre a simulação e o dado real em coberturas mais altas. Nas simulações, após o mínimo local em baixa cobertura, o Qst aumenta progressivamente até a saturação, já o dado experimental apresenta um comportamento diferente: ele sofre uma pequena estabilização na região intermediária, entre 3 e 6 mmol/g, para só então sofrer uma queda abrupta ao se aproximar da saturação.

Figura 4 - Gráfico do Calor Isostérico de adsorção, em função da quantidade adsorvida (Simulação GCMC). Utilizando estrutura ativada e variando a regra de combinação. As barras de erro indicam o desvio padrão de cada ponto da simulação.



Fonte: o autor (2026).

Figura 5 - Gráfico do Calor Isostérico de adsorção, em função da quantidade adsorvida (Simulação GCMC). Utilizando estrutura parcialmente ativada e variando a regra de combinação. As barras de erro indicam o desvio padrão de cada ponto da simulação.



Fonte: o autor (2026).

CONCLUSÃO

A análise revelou que, ao utilizar a regra LB, as estruturas ativada e parcialmente ativada apresentaram perfis de Qst muito semelhantes entre si, indicando que a diferença estrutural entre as duas formas do Cu-BTC teve pouca influência sobre o calor isostérico nas condições simuladas. Em relação à regra de combinação, a substituição da LB pela SW promoveu um aumento expressivo do calor isostérico, especialmente nas regiões de cobertura intermediária e alta, com diferenças superiores a 10 kJ/mol em relação à LB, afastando os resultados do comportamento experimental. Dessa forma, a regra LB foi a que melhor descreveu, em magnitude, o comportamento do Qst experimental ao longo da isoterma, para ambas as estruturas avaliadas.

Além disso, observou-se uma divergência de tendência entre simulação e experimento nas coberturas mais altas: enquanto o Qst simulado aumenta progressivamente até a saturação, comportamento atribuído a interações cooperativas entre as moléculas polares de R-134a nos poros, o dado experimental apresenta uma leve estabilização seguida de queda abrupta próximo à saturação.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CNPq, CAPES, FAPEMIG e UFU pelo incentivo à pesquisa.

NOMENCLATURA

H^b: entalpia da fase gasosa $[kJ/mol]$

N: número de moléculas do fluido adsorvido [-]

N^a: número de moléculas adsorvidas [-]

Q_{st}: calor isostérico de adsorção $[kJ/mol]$

T: temperatura $[K]$

U: energia interna $[kJ/mol]$

V: volume $[m^3]$

ϵ_i, ϵ_j: profundidade do poço de potencial atômico das espécies i e j $[K]$

ϵ_{ij}: profundidade do poço de potencial de interação cruzada $[K]$

μ:potencial químico $[kJ/mol]$

σ_i, σ_j: parâmetro de tamanho atômico (diâmetro de colisão) das espécies i e j [Å]

REFERÊNCIAS

BRASIL. Decreto nº 11.666, de 24 de agosto de 2023. Promulga a Emenda de Kigali ao Protocolo de Montreal sobre Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio, adotada em Kigali, em 15 de outubro de 2016. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2023.

DIÓGENES, T. S.; ALTINO, S. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. New parametrization of a Lennard–Jones force field based on Slater-Kirkwood correlation for computing adsorption on MOFs. Adsorption, v. 30, n. 8, p. 1947-1969, 2024. https://doi.org/10.1007/s10450-024-00535-x

LI, J.-R.; SCULLEY, J.; ZHOU, H.-C. Metal-Organic Frameworks for Separations. Chemical Reviews, v. 112, n. 2, p. 869-932, 2012. https://doi.org/10.1021/cr200190s

PEGUIN, R. P. S.; KAMATH, G.; POTOFF, J. J.; DA ROCHA, S. R. P. 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, 2008. https://doi.org/10.1021/jp806213w

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. https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00621

SHAH, J. K.; MARIN-RIMOLDI, E.; MULLEN, R. G.; KEENE, B. P.; KHAN, S.; PALUCH, A. S.; RAI, N. K.; ROMANIELO, L. L.; ROSKAMP, A. W.; SIEPMANN, J. I.; MAGINN, E. J. Cassandra: An open source Monte Carlo package for molecular simulation. Journal of Computational Chemistry, v. 38, n. 19, p. 1727-1739, 2017. https://doi.org/10.1002/jcc.24807

SOSA, J. E.; MALHEIRO, C.; CASTRO, P. J.; RIBEIRO, R. P. P. L.; PIÑEIRO, M. M.; PLANTIER, F.; MOTA, J. P. B.; ARAÚJO, J. M. M.; PEREIRO, A. B. Exploring the Potential of Metal–Organic Frameworks for the Separation of Blends of Fluorinated Gases with High Global Warming Potential. Global Challenges, v. 7, n. 1, p. 2200107, 2022. https://doi.org/10.1002/gch2.202200107

VUONG, T.; MONSON, P. A. Monte Carlo Simulation Studies of Heats of Adsorption in Heterogeneous Solids. Langmuir, v. 12, n. 22, p. 5425-5432, 1996. https://doi.org/10.1021/la960534x

EFEITO DA INSERÇÃO DE UMA FASE GASOSA NO PROCESSO DE HIDROCICLONAGEM

[1]Arthur R. Almeida, [2]Pedro Augusto A. De Macedo e [3]Luiz Gustavo M. Vieira

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química (Iniciação Científica)
[2] Discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (Doutorado)
[3] Professor Titular da Faculdade de Engenharia Química da UFU (Orientador)

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

arthurralmeida@ufu.br

RESUMO. Os hidrociclones são separadores centrífugos aplicados no processamento mineral. Este trabalho avaliou o desempenho do hidrociclone convencional HGOT1 comparado a uma geometria modificada com inserção de fase gasosa na seção cônica. Ambos foram fabricados por manufatura aditiva em acrilonitrila butadieno estireno (ABS). Ensaios a 1,8 bar de queda de pressão, com suspensão de quartzito a 0,71% em volume, revelaram comportamento não linear. Vazões intermediárias de ar (12 e 21 L/min) prejudicaram a separação em relação ao modelo base. Contudo, a inserção a 30 L/min elevou a Eficiência Total de 95,15% para 97,97%, um ganho absoluto de 2,82 pontos percentuais. Embora o Número de Euler tenha aumentado de 2230 para 2874, indicando maior demanda energética, o ganho na classificação justifica o processo. A inserção valida-se como uma estratégia altamente eficaz para otimizar a separação.

Palavras-Chave: hidrociclones, fluidodinâmica, separação sólido-líquido.

INTRODUÇÃO

A separação de fases e a classificação granulométrica de sistemas particulados representam operações unitárias de vital relevância para o setor mineral, químico e de processamento ambiental (Kyriakidis, 2018; ZHAO *et al*., 2010). Dentre as tecnologias consagradas para a realização de separações sólido-líquido, os hidrociclones destacam-se devido à sua elevada capacidade de processamento, simplicidade construtiva, ausência de partes móveis, reduzido espaço físico requerido e baixos custos operacionais e de manutenção (Kyriakidis, 2018; ZHAO *et al*., 2010).

O princípio operacional desses dispositivos baseia-se na conversão da energia de pressão da corrente de alimentação em energia cinética rotacional, gerada pela introdução tangencial da suspensão no corpo do separador (ZHAO *et al*., 2010). Essa dinâmica estabelece um campo centrífugo de alta intensidade, gerando um gradiente radial de velocidade que impulsiona as partículas sólidas mais densas e grosseiras em direção à parede periférica do equipamento (Kyriakidis, 2018). Tais sólidos migram descendentemente em uma trajetória helicoidal externa (*outer vortex*) até serem expelidos pela descarga inferior (*underflow*) (ZHAO *et al.*, 2010). Simultaneamente, cria-se uma zona de baixa pressão no eixo central que induz a formação de um vórtice interno ascendente (*inner vortex*), o qual transporta o fluido carreador e as partículas mais finas para a saída superior (*overflow*), através do tubo localizador de vórtice (*vortex finder*) (Bukhari *et al*., 2021).

Entretanto, apesar da sua eficiência em separações convencionais, os hidrociclones apresentam limitações hidrodinâmicas no processamento de suspensões contendo partículas ultrafinas ou com pequena diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa (Bukhari *et al*., 2021; ZHAO *et al.,* 2010). Nessas condições operacionais, a intensidade da turbulência interna e o fenômeno de curto-circuito (*short-circuit flow*) favorecem o re-arraste inadvertido de sólidos finos para a corrente de descarga inferior (*underflow*), degradando a nitidez da curva de eficiência de separação e a pureza dos produtos obtidos (Kyriakidis, 2018; ZHAO *et al*., 2010).

Com o propósito de suplantar essas restrições sem comprometer a eficiência energética do sistema, investigações na área de engenharia de separações têm se direcionado à incorporação de tecnologias auxiliares (Zhou *et al*., 2005). Dentre estas, a aeração controlada do escoamento interno, que caracteriza os hidrociclones com inserção de ar (*air-injected/air-sparged hydrocyclones*), destaca-se como uma alternativa promissora (Zhou *et al*., 2005; ZHAO *et al*., 2010). A introdução de microbolhas na corrente fluida promove a integração dos mecanismos de flotação ao campo centrífugo dominante (Zhou *et al*., 2005). A adesão entre

a fase gasosa dispersa e os sólidos finos altera a densidade aparente dos aglomerados hidro-gasosos formados, amplificando o empuxo radial e direcionando preferencialmente essas partículas para o vórtice central ascendente (ZHAO *et al*., 2010).

Ademais, a literatura aponta que a presença e a dinâmica de distribuição da fase gasosa influenciam diretamente o perfil de pressões, a dissipação de energia turbulenta e a estabilidade do núcleo de ar central (*air core*), parâmetros determinantes no desempenho fluidodinâmico do equipamento (Bukhari *et al*., 2021). Contudo, a magnitude desses efeitos está estritamente condicionada às condições operacionais (vazão e razão gás-líquido) e, fundamentalmente, às variáveis geométricas, tais como a posição espacial e o alinhamento da inserção de ar ao longo do corpo do hidrociclone (ZHAO *et al*., 2010; Kyriakidis, 2018).

No âmbito da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU), os estudos teóricos e experimentais de otimização dimensional conduzidos por Kyriakidis (2018) culminaram no projeto do hidrociclone HGOT1, caracterizado por relações proporcionais específicas concebidas para maximizar o rendimento de classificação. A aplicação do hidrociclone HGOT1 associado à aeração apresenta elevado potencial para o beneficiamento de minerais finos e ultrafinos, a exemplo do quartzito, cujo processamento exige corte granulométrico apurado (Kyriakidis, 2018).

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo avaliar experimentalmente o impacto da inserção de ar na seção cônica sobre a eficiência total e a demanda energética (Número de Euler) do hidrociclone HGOT1 no processamento de suspensões de quartzito.

METODOLOGIA

Geometria do Hidrociclone HGOT1

Os ensaios e análises fluidodinâmicas foram baseados no hidrociclone de geometria otimizada modelo HGOT1, cujas proporções originais foram desenvolvidas na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU) por Kyriakidis (2018). As dimensões nominais e características construtivas do equipamento estão sumarizadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Dimensões geométricas do hidrociclone HGOT1.

Parâmetro geométrico	Símbolo	Dimensão
Diâmetro de alimentação	D_i	8,7 mm
Diâmetro do *overflow*	D_o	4,8 mm
Comprimento total do hidrociclone	L	228,0 mm
Comprimento da seção cilíndrica	h	69,0 mm
Comprimento da seção cônica	H	159,0 mm
Ângulo da seção cônica	θ	9,0°
Comprimento do *vortex finder*	ℓ	12 mm
Diâmetro do *underflow*	D_u	5,0 mm
Diâmetro da entrada de ar	D_{ar}	3,0 mm

Fonte: Adaptado de Kyriakidis (2018).

Configurações de Inserção de Ar

Para avaliar a influência do ponto de aeração na mecânica do escoamento multifásico, concebeu-se uma variação geométrica para a introdução da fase gasosa. O bocal de entrada de ar na seção cônica do equipamento possui um diâmetro interno (D_{ar} = *3,0 mm*), alterando-se no corpo do hidrociclone HGOT1 apenas este duto de inserção, conforme representado na Figura 1.

Figura 1 – Hidrociclones HGOT1 com uma configuração de entrada de ar na seção cônica.



Fonte: o autor (2026).

Os hidrociclones convencional (HGOT1) e modificado com inserção de uma fase gasosa foram fabricados por manufatura aditiva, utilizando o polímero termoplástico ABS (acrilonitrila butadieno estireno).

Material Particulado e Fase Líquida

A suspensão aquosa foi composta por água potável como fase contínua carreadora e mineral quartzito pulverizado como fase dispersa sólida, numa concentração volumétrica média do tanque de 0,71%. O

quartzito foi submetido à análise de granulometria por difração a laser para determinação da distribuição de tamanho de partículas, sendo $d_{63,2} = 10{,}80\ \mu m$ e $n = 0{,}89$, representando o diâmetro característico de Rosin-Rammler-Bennet (RRB). Além disso, a densidade do material, determinada por picnometria de hélio, foi de 2770 ± 0,7 kg/m³.

Condições Operacionais e Avaliação de Desempenho

A operação do hidrociclone foi estabelecida em uma queda de pressão ($-\Delta P$) constante de 1,8 bar, regulada por meio de um controlador associado a um medidor de vazão mássica do tipo Coriolis. A inserção da fase gasosa foi provida por um compressor de ar, permitindo a variação sistemática da vazão de gás (3, 12, 21 e 30 L/min) através de um rotâmetro calibrado.

Os parâmetros de desempenho, Eficiência Total (E_T) e Número de Euler (Eu), foram obtidos a partir da coleta em triplicata das vazões mássicas globais e individuais das correntes de *underflow* e *overflow*. A precisão e a reprodutibilidade das amostragens foram validadas pelo erro relativo do balanço de massa global (ϵ_{rel}), definido pela razão entre a diferença das vazões e a vazão de alimentação, obtido via Equação 1:

$$\epsilon_{rel} = \frac{|W_a - (W_u + W_o)|}{W_a} \times 100 \quad (1)$$

O processamento dos dados amostrais resultou em um erro relativo de apenas 0,88%, atestando o fechamento de massa e a elevada confiabilidade das medições gravimétricas.

A eficiência total de separação (E_T) foi quantificada a partir da relação entre a concentração mássica de sólidos na corrente de *underflow* (C_{wu}), a vazão mássica do *underflow* (W_U), a concentração mássica de sólidos na alimentação (C_{WA}) e a vazão mássica de alimentação (W) expressa na Equação 2:

$$E_T = \frac{C_{WU} W_U}{C_{WA} W} \quad (2)$$

O número de Euler, que caracteriza o consumo energético operacional do hidrociclone, será avaliado através da Equação (3):

$$Eu = \frac{-\Delta P}{\frac{\rho}{2}\left(\frac{4Q}{\pi D_C^2}\right)^2} \quad (3)$$

onde ρ representa a massa específica da suspensão, D_c o diâmetro da parte cilíndrica do hidrociclone e Q a vazão volumétrica da corrente de alimentação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 sumariza os parâmetros de desempenho obtidos na queda de pressão de 1,8 bar.

Tabela 2 – Parâmetros de desempenho (E_T e Eu) para os hidrociclones convencional e com inserção de uma fase gasosa sob queda de pressão de 1,8 bar.

Equipamento	G (L/min)	E_T (%)	Eu
HGOT1	-	95,15	2230
Com fase gasosa	3	96,31	2644
	12	94,62	2787
	21	95,68	2809
	30	97,97	2874

Fonte: o autor (2026).

A avaliação do desempenho de separação revelou que o hidrociclone convencional operou com uma Eficiência Total (E_T) de 95,15% e um Número de Euler (Eu) de 2230 sob a queda de pressão de 1,8 bar. A introdução da fase gasosa na seção cônica alterou substancialmente a fluidodinâmica interna, resultando em um comportamento não-linear para a recuperação de sólidos e em um aumento contínuo da demanda energética. Logo, na condição de aeração mais branda, com vazão de 3 L/min, observou-se um ganho imediato de eficiência, alcançando 96,31%, acompanhado por uma elevação do Número de Euler para 2644. Esse incremento inicial indicou que a introdução controlada de ar atuou na mitigação do arraste axial de finos para a corrente de *overflow*.

No entanto, ao elevar a vazão de ar para 12 L/min, o sistema apresentou uma queda na Eficiência Total, registrando 94,62%, um valor inferior ao obtido com o equipamento convencional. Com o aumento subsequente para 21 L/min, houve uma leve recuperação da separação para 95,68%. Esse comportamento denotou uma fase de transição fluidodinâmica crítica no interior do equipamento. Nessas vazões intermediárias, o volume de gás injetado mostrou-se suficiente para perturbar o campo centrífugo da suspensão. Como consequência, acredita-se que essa instabilidade transitória gerou turbulência localizada, favorecendo o curto-circuito de partículas e prejudicando a classificação sólido-líquido nessas faixas de operação.

Ao atingir a vazão máxima testada de 30 L/min, o sistema rompeu a barreira de instabilidade e atingiu seu desempenho máximo, registrando uma Eficiência Total de 97,97%, o que representou um ganho absoluto expressivo de 2,82 pontos percentuais sobre a geometria convencional. Fenomenologicamente, nessa condição limitante, infere-se que o gás contribuiu com o movimento espiralado/tangencial do equipamento,

havendo uma sinergia do escoamento axial e tangencial, minimizando significativamente a perda de sólidos e forçando o direcionamento efetivo do particulado para o *underflow*. O ganho de eficiência total resultante da inserção da fase gasosa corrobora os achados de ZHAO *et al*., (2010), que relataram o mesmo comportamento em relação ao equipamento sem inserção.

Em contrapartida, o número de Euler apresentou um crescimento ao longo de todos os testes com aeração, culminando no valor máximo de 2874 na vazão de 30 L/min. Depreende-se que esse acréscimo físico ocorreu porque a inserção forçada da fase gasosa ocupou o volume central do equipamento, reduzindo a área transversal útil para o escoamento contínuo do líquido e gerando atrito interfacial gás-líquido.

Embora esse escoamento multifásico tenha exigido um maior consumo energético, o salto substancial na capacidade de recuperação final justificou técnica e operacionalmente o *trade-off* energético para a condição em que a E_T atingiu 97,97%. Para operações industriais focadas em particulados de alto valor agregado, esse nível de ganho na recuperação final pode vir a compensar o custo energético inerente à perda de carga adicional.

CONCLUSÃO

A inserção contínua de uma fase gasosa na seção cônica do hidrociclone demonstrou ser uma modificação geométrica eficaz para maximizar a separação sólido-líquido, revelando uma forte dependência entre a estabilidade fluidodinâmica e a vazão do gás. Os resultados evidenciaram um comportamento não-linear do sistema: enquanto vazões intermediárias (12 e 21 L/min) reduziram a classificação, quando comparadas ao HGOT1, a vazão de 30 L/min consolidou o escoamento e contribuiu com o movimento espiralado/tangencial do equipamento, direcionando mais partículas para a corrente de *underflow*.

Nessa condição, o sistema atingiu uma Eficiência Total de 97,97%, representando um ganho absoluto expressivo de 2,82 pontos percentuais sobre o HGOT1. Dessa forma, apesar que o escoamento multifásico elevou a quantidade de energia necessária para a operação do hidrociclone – evidenciado pelo aumento no *Eu* de 2230 para 2874 – essa maior capacidade de coleta de partículas justifica plenamente o *trade-off* energético, tornando o equipamento modificado uma alternativa robusta para processos de classificação de alto custo.

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU), pela infraestrutura e suporte institucional concedidos.

Às agências CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

NOMENCLATURA

C_{WA}: Concentração mássica de sólidos na alimentação [%]

C_{WU}: Concentração mássica de sólidos no *underflow* [%]

D_{ar}: Diâmetro interno da entrada de ar [mm]

D_C:Diâmetro da seção cilíndrica do hidrociclone [mm]

D_i: Diâmetro interno do bocal de alimentação [mm]

D_o: Diâmetro interno do vortex finder [mm]

D_u: Diâmetro interno da descarga de *underflow* [mm]

E_T: Eficiência total de separação [%]

ρ: Massa específica da suspensão [kg/m^3]

Eu: Número de Euler [-]

$-\Delta P$: Queda de pressão no equipamento [bar]

Q: Vazão volumétrica total de alimentação [cm^3/s]

W: Vazão mássica total de alimentação [g/s]

W_U: Vazão mássica da corrente de *underflow* [g/s]

ϵ_{rel}: Erro relativo do balanço de massa [%]

REFERÊNCIAS

BUKHARI, Mustafa; FAYED, Hassan; RAGAB, Saad. Large-Eddy Simulation of Two-Phase Flow in AirSparged Hydrocyclone. In: AIAA SCITECH 2021 FORUM, 2021. Anais... [S.l.]: AIAA, 2021. DOI: https://doi.org/10.2514/6.2021-0636.

KYRIAKIDIS, Yanne Novais. Otimização geométrica de hidrociclones a partir de um histórico em hidrociclonagem na FEQUI/UFU. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

ZHAO, L., JIANG, M., LI, F. "Experimental study on the separation performance of air-injected de-oil hydrocyclones", Chemical Engineering Research and Design, v. 88, n. 5–6, p. 772–778, maio 2010. DOI: 10.1016/j.cherd.2009.11.006. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2009.11.006.

ZHOU, Feng et al. Experimental Research on Treatment of Produced Water From a Polymer-Flooding Process Using a Double-Cone Air-Sparged Hydrocyclone. SPE Production & Facilities, v. 20, n. 4, p. 279–283, nov. 2005. Disponível em: https://doi.org/10.2118/95343-PA. Acesso em: 12 maio 2026.

EFEITO DO NÚMERO DE ENTRADAS TANGENCIAIS NA HIDRODINÂMICA E NO DESEMPENHO DE HIDROCICLONES

João Paulo Tavares de Alcântara[1], Diogo Pimentel de Sá da Silva[2], Danylo de Oliveira Silva[3], Luiz Gustavo Martins Vieira[3]

[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.

diogo.pimentel@ufu.br

RESUMO. Os hidrociclones são separadores centrífugos usados em separação sólido-líquido, cujo desempenho depende da configuração da alimentação. Este trabalho avaliou, por Fluidodinâmica Computacional (CFD), o efeito do número de entradas tangenciais sobre a hidrodinâmica e o desempenho do hidrociclone. Foram comparadas configurações com uma, duas e três entradas, mantendo a área de alimentação constante. As simulações foram realizadas no ANSYS, empregando o Modelo de Mistura e o modelo de turbulência RSM. Analisaram-se velocidade, pressão, eficiência total (ET), razão de líquido (RL) e número de Euler (Eu). A configuração com duas entradas elevou a ET de 89% para 93%, com Eu de 1850 para 2050 e RL de 57% para 62%. Com três entradas, a ET caiu para 86%, enquanto Eu e RL aumentaram para 2200 e 66%, respectivamente. Duas entradas proporcionaram o melhor compromisso entre eficiência e demanda energética, enquanto a terceira aumentou a dissipação de energia sem ganho proporcional de desempenho.

Palavras-Chave: separadores centrífugos, múltiplas entradas, fluidodinâmica computacional, eficiência de separação, consumo energético.

INTRODUÇÃO

Os hidrociclones são separadores centrífugos amplamente utilizados na separação sólido-líquido devido à elevada capacidade de processamento, simplicidade construtiva e ausência de partes móveis. Seu funcionamento baseia-se na introdução tangencial da suspensão, que gera um escoamento rotacional no qual as partículas são submetidas às forças centrífuga e de arraste. A eficiência de separação está associada à estrutura do escoamento, aos gradientes de pressão, à velocidade tangencial e ao tempo de residência das partículas (Tian *et al.*, 2018; Ni *et al.*, 2019).

A região de alimentação exerce influência significativa sobre a hidrodinâmica do equipamento, pois determina a introdução do momento angular e afeta a formação dos vórtices, a distribuição das velocidades e a dissipação de energia. Consequentemente, alterações nessa região podem modificar a eficiência de separação, a razão de líquido e a demanda energética (Schuetz *et al.*, 2004; Ullmann *et al.*, 2021). Entre as estratégias investigadas, destacam-se as configurações com múltiplas entradas tangenciais, capazes de modificar a distribuição da quantidade de movimento e dos campos de velocidade. Yoshida *et al.* (2008) observaram que a utilização de duas entradas pode proporcionar menor diâmetro de corte e maior eficiência de coleta em relação à configuração convencional. Outros estudos também indicam efeitos sobre a velocidade tangencial, a queda de pressão e o tempo de residência, evidenciando um compromisso entre intensificação do campo centrífugo e consumo energético (Bing *et al.*, 2020; de Sa da Silva *et al.*, 2024).

A Fluidodinâmica Computacional (CFD) permite investigar esses efeitos por meio da caracterização tridimensional dos campos de velocidade, pressão e turbulência, relacionando alterações geométricas às respostas hidrodinâmicas. Estudos numéricos mostram que modificações na alimentação devem ser avaliadas não apenas pelo aumento da velocidade tangencial, mas também por seus efeitos sobre a estrutura global do escoamento e a distribuição da energia hidráulica (Kuang *et al.*, 2012; E *et al.*, 2024).

Apesar dos avanços no estudo de configurações com múltiplas entradas, os efeitos da utilização de três entradas tangenciais ainda são menos explorados. O aumento do número de alimentações pode modificar a estrutura turbulenta e a dissipação de energia, não implicando necessariamente maior desempenho. Assim, torna-se importante avaliar conjuntamente os efeitos

hidrodinâmicos e os indicadores de desempenho.

Nesse contexto, o presente trabalho investiga, por meio de simulações de Fluidodinâmica Computacional, o efeito do número de entradas tangenciais sobre a hidrodinâmica e o desempenho de um hidrociclone. Foram analisadas configurações com uma, duas e três entradas, mantendo-se constante a área transversal total de alimentação. Avaliaram-se os campos de velocidade axial e tangencial e de pressão estática, relacionando-os à eficiência total de separação, à razão de líquido e ao número de Euler, com o objetivo de identificar a configuração que apresenta o melhor compromisso entre eficiência e demanda energética.

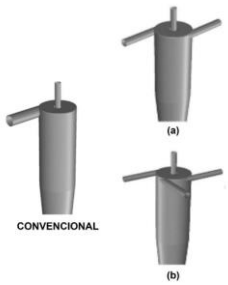
METODOLOGIA

Desenvolvimento Das Geometrias dos Hidrociclones

Os modelos geométricos dos hidrociclones foram desenvolvidos no *software* comercial SolidWorks. As novas configurações tiveram como referência o hidrociclone convencional, previamente otimizado pelo grupo de pesquisa LASER/UFU, apresentando as seguintes dimensões geométricas: diâmetro da seção cilíndrica de 30,0 mm, diâmetro de alimentação de 8,7 mm, diâmetro de *overflow* de 4,8 mm, diâmetro de *underflow* de 5,0 mm, comprimento total de 228,0 mm, comprimento da seção cilíndrica de 69,0 mm, comprimento da seção cônica de 159,0 mm, comprimento do *vortex finder* de 55,2 mm e ângulo do cone de 9°.

Para garantir uma comparação consistente, manteve-se constante a área transversal total de alimentação (59,4 mm²). Essa área foi redistribuída proporcionalmente entre duas e três entradas de alimentação, originando as configurações HC-2A e HC-3A, respectivamente. Em ambas as geometrias, as entradas foram posicionadas no mesmo nível axial da alimentação do hidrociclone convencional, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Configurações geométricas dos hidrociclones propostos com múltiplas alimentações: (a) duas entradas (HC-2A) e (b) três entradas (HC-3A).



Fonte: Autores (2026).

Configuração das Simulações CFD

Foram realizadas simulações tridimensionais no *software* ANSYS Fluent, considerando um sistema água-sólidos representado por uma formulação multifásica Euleriana baseada no Modelo de Mistura (*Mixture Model*). Essa abordagem resolve as equações de conservação para a mistura e determina a velocidade de escorregamento entre as fases por meio de um fechamento algébrico, reduzindo o custo computacional em relação ao Modelo de Dois Fluidos, mantendo precisão adequada para investigações paramétricas.

A distribuição granulométrica foi representada por seis classes discretas de partículas, com diâmetros variando de 0,5 a 20 µm. A fase gasosa não foi considerada, em concordância com a configuração experimental, na qual as saídas de *overflow* e *underflow* não estavam abertas à atmosfera, retornando ao tanque por meio de mangueiras flexíveis para minimizar a entrada de ar.

Malha Computacional e Independência de Malha

A malha computacional foi construída com elementos hexaédricos e apresentou refinamento localizado nas regiões de alimentação e nas saídas dos hidrociclones. Para avaliar a independência da solução em relação ao refinamento da malha, foram considerados três níveis de refinamento, contendo 109.531, 236.962 e 512.649 elementos.

A avaliação da independência de malha foi realizada considerando a velocidade tangencial e a perda de carga como variáveis de monitoramento. Os erros associados ao refinamento foram quantificados por meio do Índice de Convergência de Malha (*Grid Convergence Index*, GCI), juntamente com o parâmetro α de Richardson (1911). Os resultados dessa análise são apresentados na Seção 3.1.

Modelagem da Turbulência e Procedimento Numérico

A turbulência, caracterizada por forte anisotropia devido ao intenso escoamento rotacional, foi modelada utilizando o *Reynolds Stress Model* (RSM), adequado para escoamentos dominados por curvatura e elevadas taxas de deformação. O acoplamento pressão-velocidade empregou o algoritmo SIMPLE, enquanto o esquema PRESTO! foi utilizado para a interpolação da pressão. As equações de quantidade de movimento e de transporte do RSM foram discretizadas utilizando esquema de segunda ordem.

As condições de contorno consistiram em velocidade imposta na alimentação (*velocity inlet*),

pressão estática fixada em 101.325 Pa nas saídas de *overflow* e *underflow* (*pressure outlet*) e condição de não deslizamento nas paredes (*no-slip*). As simulações foram realizadas em regime transiente, utilizando passo de tempo de 10^{-4} s e critério de convergência baseado em resíduos de 10^{-4}. Foram simulados 12 s de tempo físico, sendo 2 s destinados à estabilização da fase contínua e 10 s após a introdução da fase particulada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos resultados foi conduzida considerando conjuntamente os campos de velocidade axial, velocidade tangencial e pressão estática, buscando relacionar as alterações provocadas pelo número de entradas tangenciais aos parâmetros de desempenho das configurações avaliadas. As três geometrias apresentaram a formação do escoamento rotacional característico de hidrociclones, porém com diferenças relevantes na distribuição espacial das grandezas hidrodinâmicas. Essas diferenças foram refletidas diretamente na eficiência de separação, na razão de líquido e na demanda energética do equipamento.

Independência de Malha

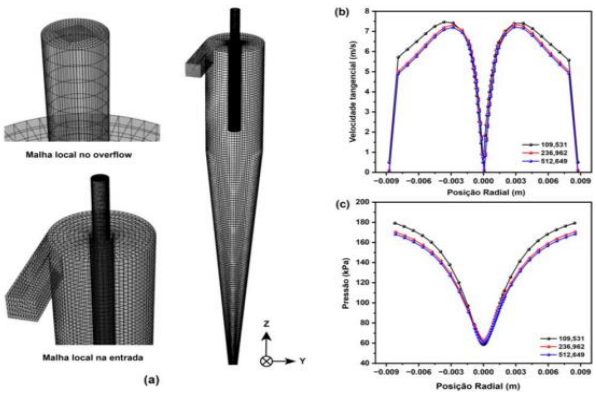
A independência da solução em relação ao refinamento da malha foi avaliada para a velocidade tangencial e a queda de pressão, considerando três níveis de refinamento com 109.531, 236.962 e 512.649 elementos. Os resultados obtidos pelo método do Índice de Convergência de Malha (GCI), juntamente com o parâmetro α de Richardson (1911), são apresentados na Tabela 1 e na Figura 2.

Tabela 1 – Avaliação da convergência da malha para a velocidade tangencial e a queda de pressão com base no método GCI.

	Número de células	f_i	$e_{i,i+1}$	$\epsilon_{i,i+1}$	$r_{i,i+1}$	GCI (%)	R	α
Velocidade Tangencial (m/s)	512.649	109.531	0,0376	0,0063	1,2933	0,6881	0,4706	1,0063
	236.962	6,0380	0,0804	0,0133	1,2933	1,4622		
	109.531	6,1184						
Queda de pressão (kPa)	512.649	100.8114	0,0804	0,0224	1,2933	2,7426	0,5062	1,0224
	236.962	103.0671	4,5561	0,0442	1,2933	5,4183		
	109.531	107.6232						

Fonte: Autores (2026).

Figura 2 – (a) Malha computacional hexaédrica; Estudo de independência de malha em z = 0,0795 m: (b) perfis de velocidade tangencial e (c) perfis de perda de carga.



Fonte: Autores (2026).

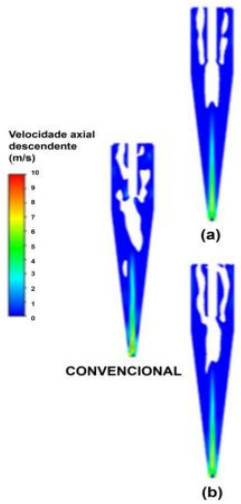
Para a velocidade tangencial e a queda de pressão, observou-se uma redução progressiva da resposta numérica, convergindo para um valor assintótico com o refinamento da malha. As diferenças relativas entre as malhas média e fina foram de 0,63% para a velocidade tangencial e 2,24% para a queda de pressão. O atendimento aos critérios do método, representados por $GCI_{12} < GCI_{23}$ e $R < 1$, indicou convergência monotônica.

Com base nesses resultados, foi selecionada a malha intermediária, com aproximadamente 240.000 elementos hexaédricos, gerada no ANSYS ICEM e com refinamento localizado nas regiões de alimentação e das saídas. Essa configuração apresentou precisão adequada para a representação dos campos hidrodinâmicos, sem aumento excessivo do custo computacional, sendo utilizada nas análises subsequentes.

Influência Sobre o Campo de Velocidade Axial

A Figura 3 apresenta os contornos da velocidade axial descendente para o hidrociclone convencional (HC) e para as configurações com duas (HC-2A) e três entradas tangenciais (HC-3A). Em todas as geometrias, observa-se a formação de uma região de escoamento descendente próxima às paredes, intensificada em direção ao apex, característica do vórtice externo responsável pelo transporte das partículas em direção ao underflow. Esse comportamento é consistente com a estrutura de duplo vórtice característica dos hidrociclones e com resultados reportados experimentalmente para diferentes configurações geométricas (Bergström; Vomhoff, 2007; Schuetz *et al.,* 2004).

Figura 3 – Contornos da velocidade axial descendente (m/s) para os hidrociclones HC, HC-2A e HC-3A.



Fonte: Autores (2026).

Apesar da manutenção do padrão global de escoamento, a configuração HC-2A apresentou um núcleo descendente mais uniforme ao longo da região cônica em comparação ao hidrociclone convencional. Essa distribuição é relevante porque a componente axial determina o transporte das partículas ao longo do equipamento e influencia o tempo disponível para sua migração radial. Um balanço adequado entre transporte axial e migração radial é necessário para que as partículas alcancem a parede antes de serem capturadas pelo vórtice interno e conduzidas ao overflow.

Nesse sentido, a alimentação por duas entradas parece favorecer uma distribuição mais homogênea do escoamento, reduzindo a assimetria inicialmente introduzida pela alimentação única. Essa reorganização pode contribuir para uma utilização mais uniforme do volume do hidrociclone e para uma trajetória mais consistente das partículas na região de classificação. *Bergström e Vomhoff* (2007) destacam a influência da distribuição da velocidade axial sobre o tempo de residência, enquanto Jiang *et al.* (2019) demonstram que alterações na configuração da alimentação podem modificar significativamente a trajetória das partículas e seu posicionamento no escoamento.

Para o HC-3A, o aumento do número de entradas não produziu uma melhoria equivalente na estrutura axial. Embora a alimentação seja distribuída em três pontos, a interação entre os jatos introduzidos no equipamento pode gerar regiões de maior complexidade no escoamento, aumentando a dissipação e alterando o equilíbrio entre o transporte axial e a migração radial. Dessa forma, o simples aumento do número de entradas não implica necessariamente uma distribuição mais favorável da velocidade axial.

Essa interpretação é compatível com os resultados de desempenho obtidos. A eficiência total aumentou de 89% no HC para 93% no HC-2A, mas caiu para 86% no HC-3A. Paralelamente, a razão de líquido aumentou progressivamente de 57% para 62% e 66%, respectivamente. A evolução da RL indica que uma parcela crescente da vazão líquida foi direcionada ao underflow com o aumento do número de entradas; entretanto, esse comportamento não se traduziu em aumento monotônico da eficiência, evidenciando que a partição de líquido, isoladamente, não determina o desempenho de separação (Vieira *et al.,* 2005; Vieira *et al*., 2011).

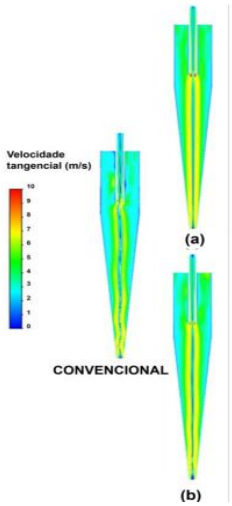
Influência Sobre o Campo de Velocidade Tangencial

A velocidade tangencial é particularmente importante para a classificação em hidrociclones, pois está diretamente relacionada à intensidade da força centrífuga responsável pela migração radial das

partículas. Enquanto a componente axial determina, em grande medida, o tempo disponível para a separação, a componente tangencial controla a intensidade do campo centrífugo ao qual as partículas são submetidas. Portanto, o desempenho resulta do equilíbrio entre essas duas componentes do escoamento (Morimoto *et al.,* 2025).

A Figura 4 apresenta os contornos de velocidade tangencial para as três configurações.

Figura 4 – Contornos da velocidade tangencial (m/s) para os hidrociclones HC, HC-2A e HC-3A.



Fonte: Autores (2026).

Em todas as configurações, observa-se uma região de elevada velocidade tangencial distribuída principalmente próxima à parede da seção cilíndrica e da região cônica, característica do vórtice externo. Entretanto, a distribuição dessa grandeza apresenta diferenças importantes entre as geometrias. No HC convencional, a alimentação por uma única entrada promove uma introdução localizada do momento angular, resultando em maior assimetria na região inicial do escoamento.

A configuração HC-2A apresenta uma distribuição mais homogênea da velocidade tangencial ao redor do perímetro interno. A divisão da alimentação entre duas entradas reduz a concentração localizada do momento angular introduzido no equipamento e favorece uma formação mais uniforme do campo rotacional. Essa característica, associada ao núcleo descendente mais regular observado na velocidade axial, contribui para uma estrutura de escoamento mais estável.

A maior uniformidade do campo tangencial é particularmente relevante para a classificação das partículas. Uma distribuição mais homogênea da velocidade tende a proporcionar uma ação centrífuga mais consistente ao longo da região cônica, favorecendo a migração das partículas em direção à parede. Além disso, a estabilidade do campo rotacional é importante, pois flutuações e gradientes excessivos de velocidade podem intensificar a dispersão turbulenta e dificultar a migração de partículas próximas ao limite de separação (Zhang *et al.,* 2017; Jiang *et al.,* 2019; Vieira *et al., 2011).*

O comportamento observado para o HC-3A é distinto. Embora a introdução de três entradas aumente o momento angular fornecido ao sistema, o campo de velocidade tangencial não apresenta uma melhoria proporcional em sua distribuição. A interação entre as três correntes de alimentação pode favorecer a formação de estruturas turbulentas e aumentar a dissipação viscosa de energia. Além disso, observa-se uma região de elevada velocidade tangencial mais concentrada em determinadas regiões do escoamento, indicando maiores gradientes de velocidade.

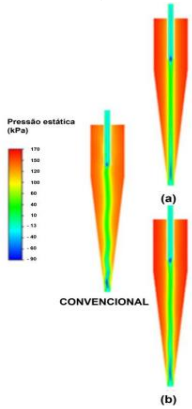
Essa intensificação localizada é importante para interpretar a redução da eficiência do HC-3A. Vakamalla *et al*. (2017) demonstraram que gradientes elevados de velocidade podem aumentar a produção de turbulência e a difusão turbulenta das partículas, prejudicando especialmente a migração radial de partículas próximas ao diâmetro de corte. Assim, embora o HC-3A apresente maior intensidade do escoamento e maior demanda energética, parte dessa energia não é convertida em uma intensificação efetiva do mecanismo de classificação.

Os resultados indicam, portanto, que a magnitude da velocidade tangencial não deve ser analisada isoladamente. A distribuição espacial e a estabilidade do campo rotacional são igualmente importantes para determinar a eficiência do hidrociclone. Nesse aspecto, o HC-2A apresentou comportamento mais favorável entre as configurações avaliadas.

Distribuição de Pressão e Demanda Energética

A Figura 5 apresenta os contornos de pressão estática nas três configurações. Em todos os casos, observa-se o gradiente radial característico de hidrociclones, com maiores valores de pressão próximos à parede e redução progressiva em direção ao eixo do equipamento. Na região central, associada ao vórtice interno, são observadas regiões de pressão negativa. Essa distribuição resulta do equilíbrio entre o movimento rotacional e o gradiente radial de pressão e constitui uma característica fundamental da estrutura de duplo vórtice (E *et al*., 2024; Zhang *et al*., 2022).

Figura 5 – Contornos de pressão estática para os hidrociclones HC, HC-2A e HC-3A.



Fonte: Autores (2026).

A comparação entre as geometrias mostra uma tendência clara de aumento dos níveis de pressão com o número de entradas. Esse comportamento é consistente com a evolução do número de Euler, que passou de 1850 no HC para 2050 no HC-2A e 2200 no HC-3A. Como o número de Euler está associado à relação entre a perda de carga e a energia cinética característica do escoamento, seu aumento indica uma demanda energética progressivamente maior para as configurações com múltiplas entradas.

Entretanto, o aumento da perda de carga não resultou em melhoria monotônica da eficiência. A configuração HC-2A apresentou o melhor resultado, com eficiência de 93%, enquanto o HC convencional apresentou 89%. Nesse caso, o aumento moderado da demanda energética parece ter sido convertido de maneira mais efetiva em intensificação e reorganização do campo hidrodinâmico, favorecendo a classificação das partículas.

No HC-3A, por outro lado, o número de Euler atingiu 2200, mas a eficiência caiu para 86%. Portanto, o aumento adicional da energia fornecida ao sistema não resultou em benefício correspondente para a separação. Esse comportamento indica que, acima de determinado nível, parte da energia adicional passa a ser consumida predominantemente por perdas hidráulicas e pela intensificação da turbulência, em vez de contribuir efetivamente para a migração centrífuga das partículas.

A distribuição de pressão do HC-2A também se mostrou mais uniforme ao longo da região cônica, comportamento coerente com os campos de velocidade axial e tangencial anteriormente discutidos. Essa maior uniformidade sugere uma distribuição mais equilibrada da energia hidráulica no interior do equipamento. Em contraste, o HC-3A apresentou maiores níveis de pressão sem correspondente melhoria da organização do escoamento, reforçando que a magnitude da pressão, isoladamente, não constitui um indicador suficiente de desempenho.

Relação Entre Hidrodinâmica, Eficiência e Consumo Energético

Os resultados das três grandezas hidrodinâmicas permitem estabelecer uma relação direta entre o número de entradas e o desempenho global dos hidrociclones. A Tabela 2 sintetiza os principais parâmetros obtidos para as três configurações.

Tabela 2 – Desempenho das configurações de hidrociclone em função do número de entradas tangenciais.

Configuração	Entradas tangenciais	ET (%)	RL (%)	Eu (-)
HC	**1**	**89**	**57**	**1850**
HC-2A	**2**	**93**	**62**	**2050**
HC-3A	**3**	**86**	**66**	**2200**

Fonte: Autores (2026).

A comparação evidencia que a relação entre número de entradas, eficiência e consumo energético não é linear. A introdução da segunda entrada proporcionou um ganho de 4 pontos percentuais na eficiência, acompanhado por aumentos moderados da RL e do Eu. Já a introdução da terceira entrada resultou em redução de 7 pontos percentuais na eficiência em relação ao HC-2A, simultaneamente aos maiores valores de RL e Eu entre as configurações.

O comportamento da RL reforça essa interpretação. O aumento de 57% para 62% entre HC e HC-2A ocorreu simultaneamente ao aumento da eficiência, indicando que a maior fração de líquido encaminhada ao underflow esteve associada a uma condição de separação mais favorável. Contudo, o aumento adicional para 66% no HC-3A não produziu ganho de eficiência. Isso demonstra que a partição de líquido deve ser interpretada em conjunto com a estrutura do campo de velocidades e com a perda de carga, e não como um indicador isolado de desempenho.

A evolução do número de Euler apresenta tendência monotônica com o número de entradas: 1850, 2050 e 2200 para HC, HC-2A e HC-3A, respectivamente. Entretanto, a eficiência apresenta comportamento não monotônico, atingindo máximo com duas entradas. Esse resultado é particularmente relevante para o projeto de hidrociclones, pois demonstra a existência de um compromisso entre intensificação do campo centrífugo e dissipação de energia.

A configuração HC-2A apresentou, portanto, a combinação mais favorável entre as variáveis analisadas. A distribuição mais uniforme da velocidade axial, a maior homogeneidade da velocidade tangencial e a distribuição mais equilibrada da pressão foram

acompanhadas pela maior eficiência de separação. Em contraste, a configuração HC-3A apresentou maior demanda energética, maior razão de líquido e menor eficiência, indicando que o aumento do número de entradas além de duas não trouxe benefício proporcional.

De forma geral, os resultados demonstram que a modificação da região de alimentação deve ser avaliada considerando não apenas a quantidade de momento angular introduzida no equipamento, mas também sua distribuição espacial e a forma como a energia hidráulica é convertida em movimento rotacional útil para a separação. A configuração com duas entradas tangenciais mostrou-se, entre as geometrias investigadas, a alternativa que melhor equilibrou esses efeitos, alcançando 93% de eficiência com número de Euler de 2050 e razão de líquido de 62%.

Assim, os resultados sustentam que o aumento do número de entradas tangenciais apresenta um comportamento ótimo, e não simplesmente monotônico: a passagem de uma para duas entradas promoveu melhoria do desempenho, enquanto o aumento para três entradas elevou a demanda energética sem proporcionar ganho adicional de separação. Esse resultado evidencia a importância de considerar simultaneamente os campos hidrodinâmicos e os indicadores de desempenho na definição da configuração de alimentação de hidrociclones.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram que o número de entradas tangenciais exerce influência significativa sobre a estrutura hidrodinâmica e o desempenho de hidrociclones. A alteração da configuração de uma para duas e três entradas modificou a distribuição das velocidades axial e tangencial, os campos de pressão e, consequentemente, os parâmetros de separação e demanda energética.

Entre as configurações avaliadas, o hidrociclone com duas entradas tangenciais (HC-2A) apresentou o melhor desempenho global, atingindo eficiência total de separação de 93%, em comparação a 89% para o hidrociclone convencional e 86% para a configuração com três entradas. Esse resultado esteve associado a uma distribuição mais uniforme do escoamento rotacional e a uma condição mais favorável entre transporte axial e migração radial das partículas.

O aumento do número de entradas também provocou elevação progressiva da razão de líquido, de 57% no HC para 62% no HC-2A e 66% no HC-3A, enquanto o número de Euler aumentou de 1850 para 2050 e 2200, respectivamente. Entretanto, o aumento da demanda energética não resultou em melhoria contínua da eficiência. A configuração HC-3A apresentou o maior número de Euler e a maior razão de líquido, mas apresentou redução da eficiência, indicando que a energia adicional fornecida ao sistema não foi convertida proporcionalmente em melhoria da separação.

Dessa forma, os resultados indicam que a utilização de duas entradas tangenciais proporciona o melhor compromisso entre eficiência de separação e demanda energética dentre as configurações investigadas. O estudo evidencia, ainda, que o aumento do número de entradas não constitui, isoladamente, uma estratégia de intensificação do desempenho, sendo necessário considerar a distribuição espacial do escoamento, a dissipação de energia e a interação entre os mecanismos hidrodinâmicos de separação. Esses resultados contribuem para a compreensão da influência da configuração de alimentação no projeto e na otimização de hidrociclones.

NOMENCLATURA

Siglas e Abreviações

CFD: Fluidodinâmica Computacional (*Computational Fluid Dynamics*).
ET: Eficiência Total.
Eu: Número de Euler.
GCI: Índice de Convergência de Malha (*Grid Convergence Index*).
HC: Hidrociclone convencional (configuração com uma entrada).
HC-2A: Hidrociclone com duas entradas tangenciais.
HC-3A: Hidrociclone com três entradas tangenciais.
PRESTO!: Esquema de discretização e interpolação de pressão (*PREssure STaggering Option*).
RL: Razão de Líquido.
RSM: Modelo de Tensões de Reynolds (*Reynolds Stress Model*).
SIMPLE: Algoritmo de acoplamento pressão-velocidade (*Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations*).

Símbolos

$e_{i,i+1}$: Erro relativo aproximado entre as malhas.
f_i: Valor da variável analisada na malha i.
R: Razão de convergência espacial do método GCI.
$r_{i,i+1}$: Razão de refinamento entre as malhas.
α: Parâmetro de Richardson (ordem aparente de convergência).
$\epsilon_{i,i+1}$: Diferença entre as soluções de duas malhas consecutivas.

REFERÊNCIAS

BERGSTRÖM, J.; VOMHOFF, H. Experimental hydrocyclone flow field studies. Separation and Purification Technology, v. 53, n. 1, p. 8-20, 2007.

BING, L.; LUNCAO, L.; HUAJIAN, W.; ZHENJIANG, Z.; YAOGUANG, Q. Numerical simulation and experimental study on internal and external characteristics of novel hydrocyclones. Heat and Mass Transfer, v. 56, n. 6, p. 1875-1887, 2020.

DE SA DA SILVA, D. P.; MORIMOTO, M. G.; DE OLIVEIRA SILVA, D.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Effect of operational and geometric variables in hydrocyclones to improve separation efficiency and reduce energy consumption: A review and new insights. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, v. 47, n. 1, p. 39-70, 2024.

E, D.; XU, G.; FAN, H.; CUI, J.; TAN, C.; ZHANG, Y.; ZOU, R.; KUANG, S.; YU, A. Numerical investigation of hydrocyclone inlet configurations for improving separation performance. Powder Technology, v. 434, e119384, 2024.

JIANG, L.; LIU, P.; ZHANG, Y.; YANG, X.; WANG, H.; GUI, X. Design boundary layer structure for improving the particle separation performance of a hydrocyclone. Powder Technology, v. 350, p. 1-14, 2019.

KUANG, S. B.; CHU, K. W.; YU, A. B.; VINCE, A. Numerical study of liquid-gas-solid flow in classifying hydrocyclones: Effect of feed solids concentration. Minerals Engineering, v. 31, p. 17-31, 2012.

MORIMOTO, M. G.; DE SÁ DA SILVA, D. P.; DE OLIVEIRA SILVA, D.; DE SOUZA BARROZO, M. A.; VIEIRA, L. G. M. Filtering Hydrocyclone Performance: A Review of Literature. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, v. 47, n. 2, p. 278–291, 2025.

NI, L.; TIAN, J.; SONG, T.; JONG, Y.; ZHAO, J. Optimizing geometric parameters in hydrocyclones for enhanced separations: A review and perspective. Separation and Purification Reviews, v. 48, n. 1, p. 30-51, 2019.

RICHARDSON, L. F. IX. The approximate arithmetical solution by finite differences of physical problems involving differential equations, with an application to the stresses in a masonry dam. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, v. 210, p. 307-357, 1911.

SCHUETZ, S.; MAYER, G.; BIERDEL, M.; PIESCHE, M. Investigations on the flow and separation behaviour of hydrocyclones using computational fluid dynamics. International Journal of Mineral Processing, v. 73, n. 2-4, p. 229-237, 2004.

TIAN, J.; NI, L.; SONG, T.; OLSON, J.; ZHAO, J. An overview of operating parameters and conditions in hydrocyclones for enhanced separations. Separation and Purification Technology, v. 206, p. 268-285, 2018.

ULLMANN, G.; GONÇALVES, S. M.; KYRIAKIDIS, Y. N.; BARROZO, M. A.; VIEIRA, L. G. M. Optimization study of thickener hydrocyclones. Minerals Engineering, v. 170, p. 107066, 2021.

VAKAMALLA, T. R.; KORUPROLU, V. B. R.; ARUGONDA, R.; MANGADODDY, N. Development of novel hydrocyclone designs for improved fines classification using multiphase CFD model. Separation and Purification Technology, v. 175, p. 481-497, 2017.

VIEIRA, L. G. M.; BARBOSA, E. A.; DAMASCENO, J. J. R.; BARROZO, M. A. S. Performance analysis and design of filtering hydrocyclones. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 22, n. 1, p. 143-152, 2005.

VIEIRA, L. G. M.; SILVÉRIO, B. C.; DAMASCENO, J. J. R.; BARROZO, M. A. S. Performance of hydrocyclones with different geometries. Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 89, p. 655-662, 2011.

YOSHIDA, H.; YOSHIKAWA, S.; FUKUI, K.; YAMAMOTO, T. Effect of multi-inlet flow on particle classification performance of hydro-cyclones. Powder Technology, v. 184, n. 3, p. 352-360, 2008.

ZHANG, Y.; CAI, P.; JIANG, F.; DONG, K.; JIANG, Y.; WANG, B. Understanding the separation of particles in a hydrocyclone by force analysis. Powder Technology, v. 322, p. 471-489, 2017.

ZHANG, Y.; XU, M.; DUAN, Y.; YANG, X.; YANG, J.; TANG, X. Influence of feed rate on the performance of hydrocyclone flow field. Separations, v. 9, p. 349, 2022.

EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO NA ESPESSURA E MORFOLOGIA DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE ÓXIDO DE GRAFENO DEPOSITADAS SOBRE FIBRAS OCAS DE ALUMINA

[1]Marcus V. U. Borelli, [2]Ana B. S. Santana, [2]Sabrina B. L. Intato e [3]Miria H. M. Reis

[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] 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: marcus.borelli@ufu.br

RESUMO. O aumento das emissões de dióxido de carbono exige novas tecnologias de mitigação. Destacando-se pela eficiência energética, este trabalho desenvolve materiais nanoestruturados usando fibras ocas cerâmicas como suporte para uma barreira bidimensional de retenção de gás. A fabricação combinou inversão de fases e sinterização térmica, garantindo o controle da porosidade. Para assegurar a adesão, os suportes foram funcionalizados com cloridrato de dopamina por 24 horas. A deposição de óxido de grafeno nas fibras ocorreu via filtração a vácuo (5 e 25 minutos). A análise microestrutural revelou que o aumento do tempo de filtração de 5 para 25 minutos gerou camadas seletivas com espessuras de 0,265 ± 0,02 µm e 0,399 ± 0,06 µm, respectivamente. Esse rigor no controle do tempo de deposição é essencial para equilibrar permeabilidade e seletividade, viabilizando soluções de separação ambientalmente sustentáveis.

Palavras-Chave: inversão de fases, dopamina, filtração a vácuo, sinterização, permeabilidade.

INTRODUÇÃO

O aumento contínuo da concentração atmosférica de dióxido de carbono (CO_2) e de outros gases de efeito estufa (GEE) constitui um dos principais desafios ambientais da atualidade, em razão de sua contribuição para a intensificação do efeito estufa e das mudanças climáticas. Nesse cenário, tecnologias de captura e separação de CO_2 têm sido amplamente investigadas como estratégias para reduzir as emissões provenientes de fontes industriais e promover sua valorização em processos produtivos (Adewole *et al.*, 2013). Entre essas tecnologias, os processos de separação por membranas destacam-se pelo menor consumo energético, simplicidade operacional, facilidade de ampliação de escala e potencial de integração aos sistemas industriais (Li *et al.*, 2021). Além disso, a tecnologia de membranas é amplamente reconhecida como uma solução ecologicamente sustentável e "verde", pois não utiliza aditivos químicos, evita potenciais poluições secundárias e não consome energia para a regeneração de solventes ou sorventes (Dai e Deng, 2024).

O óxido de grafeno (OG) tem atraído considerável atenção como material avançado para membranas de separação. A estrutura do OG é uma folha atômica preparada pela esfoliação oxidativa do grafite. O OG possui grupos funcionais polares oxigenados, incluindo grupos epóxido, hidroxila e carboxila. Esses grupos funcionais não apenas promovem uma excelente dispersão em solventes polares, mas também permitem interações específicas com outras moléculas (Huang *et al.*, 2014).

Em sua forma laminada, o OG apresenta-se como um material denso, rígido e forte (Geim, 2009). O transporte de moléculas através das membranas descritas anteriormente ocorrem principalmente pelos defeitos nas folhas de OG e pelo espaçamento interlamelar entre as folhas. O espaçamento interlamelar do OG normalmente varia entre 0,6 e 1,0 nm, dependendo do método de preparação (Huang *et al.*, 2014). Membranas baseadas em grafeno possuem alto potencial de separação e têm demonstrado ser barreiras efetivas para gases e líquidos (Geim, 2009).

O desempenho de processos de separação por membranas depende de diversos parâmetros, incluindo o método de fabricação e a estrutura final da membrana (Bessa, 2022). A redução da espessura da barreira seletiva é uma maneira eficaz de diminuir o custo unitário da membrana, o que requer um controle delicado dos processos de deposição e cristalização. Reduzir a

resistência à transferência de massa, ou seja, a espessura da membrana, é uma das abordagens mais eficazes para melhorar a permeância do gás (Meng *et al.*, 2021).

Por outro lado, a espessura da membrana afeta diretamente a qualidade estrutural e a presença de defeitos intercristalinos. Enquanto uma espessura reduzida pode aumentar a permeabilidade, a presença de caminhos não seletivos ou defeitos de contorno de grão pode comprometer severamente a seletividade da separação. Dessa forma, um controle rigoroso do tempo de síntese e deposição é essencial para equilibrar o fluxo e garantir membranas finas e de alta qualidade seletiva (Wang *et al*., 2022).

Assim, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de membranas compósitas utilizando OG como camada seletiva sobre suportes de fibra oca de alumina. O objetivo principal deste estudo é avaliar como o tempo de deposição (5 e 25 minutos) por filtração a vácuo controla a espessura da membrana seletiva de OG.

METODOLOGIA

Fabricação das Fibras Ocas de Alumina

A fabricação das membranas cerâmicas do tipo fibra oca baseia-se no método de inversão de fases combinado com a etapa de sinterização (Bessa, 2022). Este processo inicia-se com a preparação da suspensão cerâmica, na qual o pó de alumina é disperso homogeneamente em uma matriz polimérica líquida contendo solvente e aditivos dispersantes (Silva, 2017). A seguir, na Tabela 1, estão os valores de composição da suspensão cerâmica dispostos abaixo:

Tabela 1 – Composição da Suspensão Cerâmica.

Parâmetro	Valores [% em massa]
Alumina (Al_2O_3)	58,0
Dimetilsulfóxido (DMSO)	36,1
Poliétersulfona (PES)	5,5
Polivinilpirrolidona (PVP)	0,4

Fonte: O Autor (2026).

A desestabilização dessa solução homogênea promove a transformação do estado líquido para o sólido, controlada pela troca de solvente/não-solvente. O sistema é submetido à desgaseificação sob vácuo para a remoção completa de microbolhas, evitando a formação de porosidades indesejadas ou o rompimento da fibra durante a extrusão. Na etapa de extrusão (fiação) utilizou-se um *spinneret* com dimensões de 3 mm de diâmetro externo (OD) e 1,2 mm de diâmetro interno (ID), operando com um *air gap* de 5 cm. O sistema empregou água como coagulante externo e interno, mantendo-se as vazões fixadas em 10 mL min^{-1} para a suspensão cerâmica e 15 mL min^{-1} para o fluido interno. Nessa etapa, a suspensão cerâmica e coagulante interno (água pura somente) são bombeados simultaneamente através de uma fiandeira coaxial (Bessa, 2022).

A fibra precursora percorre uma distância no ar de 5 cm (*air-gap*) antes de imergir no banho de coagulação aquoso externo (Barbosa, 2019). Durante a imersão, ocorre a troca de massa, induzindo a precipitação do polímero e consolidando a estrutura da "fibra verde" (Bessa, 2022). Após a lavagem intensiva e secagem completa, as fibras foram submetidas ao tratamento de sinterização térmica total (Barbosa, 2019). O perfil de temperatura de sinterização se encontra a seguir na Tabela 2.

Tabela 2 – Perfil de Temperatura de Sinterização.

Parâmetro	Valores
Etapa 1	2 ºC min^{-1} → 300 ºC
Etapa 2	1 ºC min^{-1} → 600 ºC (Patamar de 1 hora)
Etapa 3	5 ºC min^{-1} → 1450 ºC (Patamar de 5h)
Etapa 4	3 ºC min^{-1} → 30 ºC

Fonte: O Autor (2026).

O aspecto visual macroscópico dos suportes cerâmicos de alumina após a etapa final de sinterização, consolidados e prontos para o recobrimento, é apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Aspecto visual macroscópico das fibras ocas de alumina puras após o processo de sinterização.



Fonte: O Autor (2026).

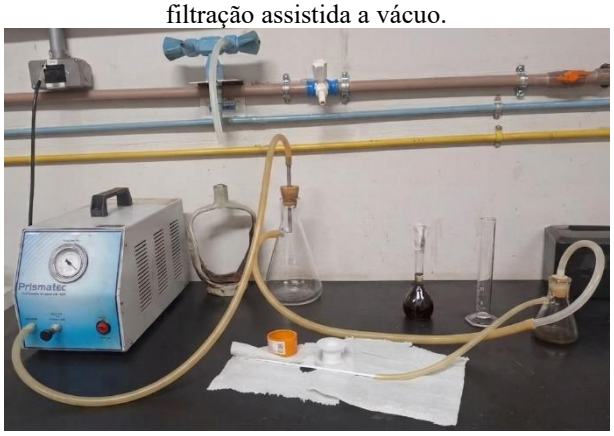
Deposição da Camada de OG sobre as Fibras Ocas

Conforme sugerido por Kong *et al.* (2022), para potencializar a adesão adequada da camada de OG, as fibras ocas de alumina foram imersas em uma solução de dopamina por 24 horas, promovendo a formação de uma camada de dopamina utilizada como agente de adesão. Preparou-se uma dispersão aquosa de OG na concentração de 0,198 g/L, a partir de uma solução estoque de OG comercial (NanoView®, Brasil). Antes da

deposição, a suspensão de OG foi submetida à sonicação por 30 minutos para garantir completa a homogeneidade da suspensão, e posteriormente, agitação por 16 horas em temperatura ambiente.

A deposição da camada seletiva de OG sobre a face externa das fibras ocas foi conduzida através da técnica de filtração assistida a vácuo, utilizando uma bomba com pressão na faixa de 100 a 300 mmHg. O sistema experimental montado para a condução desta etapa é ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Aparato experimental montado para a deposição da camada seletiva de óxido de grafeno via filtração assistida a vácuo.



Fonte: O Autor (2026).

Para avaliar a influência do controle da espessura sobre os fenômenos de separação, o tempo de deposição foi fixado em 5 e 25 minutos. Após a deposição da suspensão de OG, as membranas compósitas foram submetidas à secagem em estufa a 80°C por 1 hora, visando à remoção do solvente residual e à estabilização térmica da camada seletiva.

Após as etapas de secagem das fibras, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ZEISS EVO é empregada para validar a integridade estrutural e a morfologia planejada. As amostras são selecionadas cuidadosamente para expor a seção transversal sem colapsar a estrutura porosa. Devido à natureza isolante da alumina, realiza-se o recobrimento das superfícies com uma camada ultrafina de material condutor (ouro ou carbono). Sob vácuo na câmara do microscópio, o feixe de elétrons varre a amostra para gerar imagens de alta resolução, permitindo a avaliação das dimensões geométricas exatas (diâmetros interno/externo e espessura de parede), simetria da porosidade (poros tipo *finger-like* ou esponjosos) e presença de macrodefeitos superficiais.

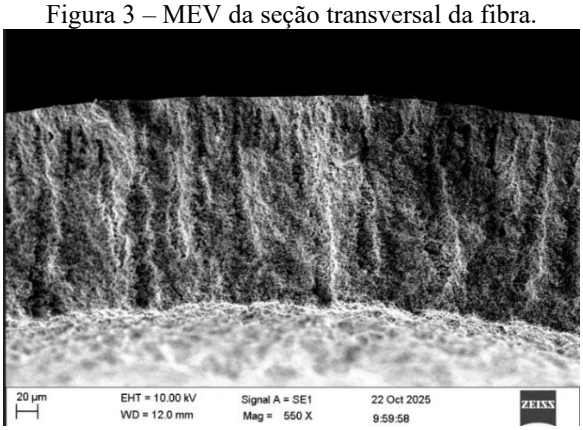
Preparação da Solução de Dopamina

A solução de dopamina foi preparada pela dissolução de 6,055 g de tris(hidroximetil)aminometano (Tris) e 0,09482 g de dopamina em água ultrapura (Milli-Q). Os reagentes foram transferidos para um balão volumétrico de 50 mL, seguido da adição de água Milli-Q até aproximadamente o volume de aferição. O pH da solução foi ajustado para 8,50 mediante a adição de uma solução de ácido clorídrico (HCl). Após o ajuste do pH, o volume foi completado com água Milli-Q até a marca de aferição, obtendo-se a solução de dopamina utilizada no processo de modificação da membrana.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da estrutura transversal das fibras ocas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) confirmou a eficácia do método de inversão de fases, conforme mostra Figura 3.

Figura 3 – MEV da seção transversal da fibra.



Fonte: O Autor (2026).

As micrografias do suporte de alumina revelaram uma morfologia altamente assimétrica, caracterizada por uma região de macroporos alongados (*finger-like*) que se estendem a partir da superfície interna, e uma camada externa do tipo esponjosa (*sponge-like*) com poros menores e mais densos. A técnica de inversão de fases na produção de membranas de fibra oca promove inerentemente essa arquitetura dupla, na qual os poros desempenham o papel crucial de reduzir a resistência à transferência de massa, elevando significativamente a permeabilidade do suporte (Terra *et al.*, 2019).

Adicionalmente, a camada esponjosa atua garantindo a resistência mecânica da membrana, propriedade que é consolidada de maneira definitiva durante a etapa de tratamento térmico. Durante a sinterização do sistema, os processos de densificação e coalescência das partículas de alumina promovem a formação de pescoços de sinterização, unindo os grãos cerâmicos de forma a conferir estabilidade estrutural à matriz sem colapsar a porosidade essencial para o processo (Rosário, 2012).

Essa dinâmica morfológica confirma a adequação da configuração obtida neste estudo, demonstrando que a região com macroporos em formato de dedo minimiza a resistência ao fluxo de gás, enquanto a camada esponjosa externa atua de forma complementar como uma base mecanicamente robusta e lisa para a deposição do filme seletivo (Bessa, 2022).

Após o tratamento com a solução de dopamina por 24 horas, observou-se, ainda que de forma sutil devido à espessura nanométrica, a formação de uma fina interface de dopamina. O revestimento com dopamina foi fundamental para a inércia química da alumina, conferindo características hidrofílicas à superfície e criando sítios de ancoragem covalente e ligações de hidrogênio que facilitaram a adesão das lamelas de OG. O recobrimento macroscópico bem-sucedido pode ser evidenciado na Figura 4, que atesta visualmente a fixação contínua do filme escuro de óxido de grafeno sobre a superfície clara da alumina.

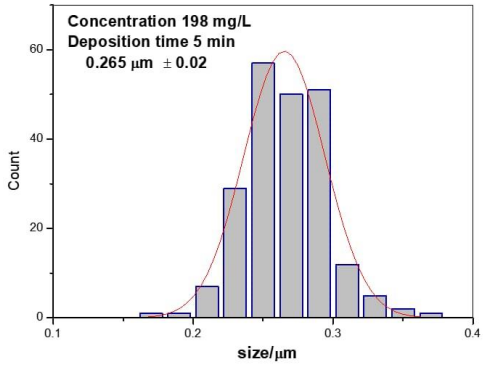
Figura 4 – Aspecto visual macroscópico da fibra oca de alumina após a deposição da camada seletiva de óxido de grafeno.



Fonte: O Autor (2026).

A avaliação do tempo de deposição por filtração a vácuo (5 e 25 minutos) demonstrou ser o fator determinante na arquitetura e na espessura da camada seletiva de OG. Para as membranas submetidas a 5 minutos de deposição, a análise de distribuição de espessura revelou um valor médio de 0,265μm ± 0,02, conforme mostra a Figura 5.

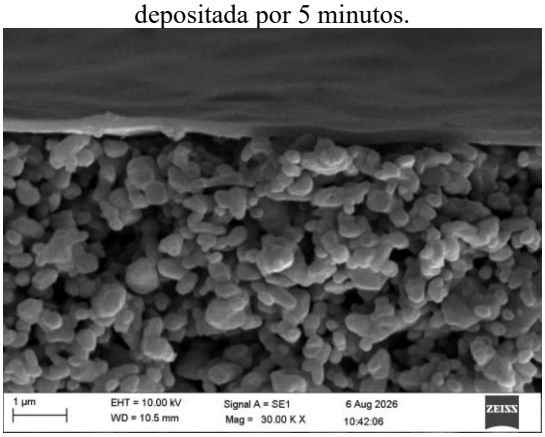
Figura 5 – Histograma de distribuição de espessura da camada de OG para o tempo de deposição de 5 minutos.



Fonte: O Autor (2026).

A respectiva micrografia da seção transversal, mostrado na Figura 6, indicou a formação de uma camada ultrafina de OG sobre o suporte de alumina. No entanto, em tempos curtos de filtração, o filme apresenta-se menos espesso e potencialmente suscetível a microdefeitos intercristalinos ou à cobertura incompleta das rugosidades do suporte.

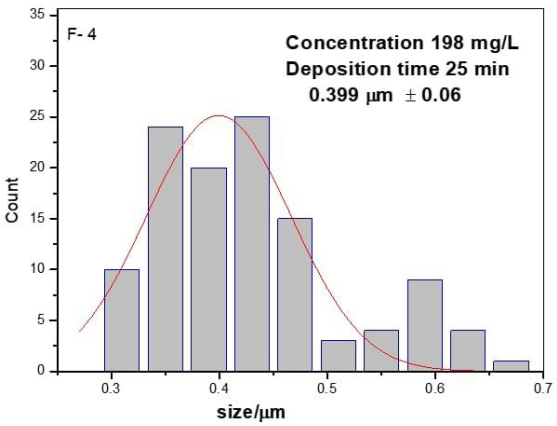
Figura 6 – Micrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana com camada seletiva de OG depositada por 5 minutos.



Fonte: O Autor (2026).

Barreiras seletivas excessivamente finas tendem a gerar caminhos preferenciais não seletivos, o que, embora proporcione uma permeabilidade gasosa extremamente elevada, compromete severamente o fator de separação (seletividade) para misturas contendo CO_2 (Meng *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022). Em contrapartida, as membranas preparadas com 25 minutos de filtração a vácuo exibiram um aumento significativo em sua barreira, atingindo uma espessura média de 0,399 μm ± 0,06, indicado pela Figura 7.

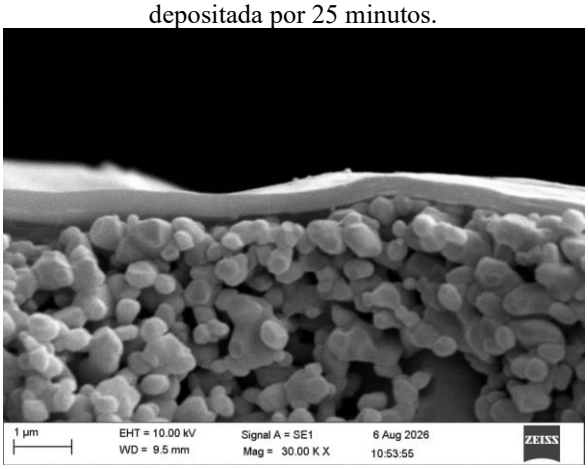
Figura 7 – Histograma de distribuição de espessura da camada de OG para o tempo de deposição de 25 minutos.



Fonte: O Autor (2026).

A micrografia transversal desta amostra evidenciou uma camada de OG mais espessa, contínua e densa, mostrando o empilhamento ordenado e característico das lamelas bidimensionais de grafeno, evidenciado na Figura 8.

Figura 8 – Micrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana com camada seletiva de OG depositada por 25 minutos.



Fonte: O Autor (2026).

O aumento no tempo de filtração permitiu que as folhas de OG se auto-organizassem de forma mais compacta sob o vácuo, selando os microdefeitos e acompanhando de forma mais estável a superfície da alumina. A organização densa e laminada do OG restringe o transporte de gás primariamente aos estreitos canais tortuosos do espaçamento interlamelar, que varia tipicamente entre 0,6 e 1,0 nm (Huang *et al.*, 2014; Geim, 2009). Consequentemente, projeta-se que a membrana com 25 minutos de deposição apresente uma maior resistência à transferência de massa (menor permeância), mas ofereça uma seletividade significativamente superior para a captura de CO_2, equilibrando de forma eficaz o *trade-off* limitante típico destas separações.

CONCLUSÃO

O desenvolvimento de membranas compósitas utilizando fibras ocas de alumina e OG provou ser uma estratégia altamente promissora para processos de separação de gases. A técnica de inversão de fases combinada à sinterização térmica permitiu a obtenção de suportes de alumina com porosidade assimétrica favorável ao transporte de fluidos. A funcionalização interfacial com dopamina mostrou-se uma etapa preparatória crucial para garantir a ancoragem e estabilidade do filme de grafeno. O método de deposição por filtração a vácuo demonstrou ser prático e eficaz, e o estudo como um todo, concluiu que o tempo de filtração exerce controle direto sobre a morfologia da barreira seletiva: enquanto o tempo de 5 minutos gerou camadas ultrafinas suscetíveis a defeitos estruturais que podem penalizar a seletividade, o tempo de 25 minutos resultou em um filme denso, contínuo e bem ordenado. Assim, o tempo de deposição mais elevado apresenta-se como a melhor condição para selar defeitos do suporte e garantir a precisão molecular do espaçamento interlamelar do OG, maximizando a viabilidade da membrana para aplicações industriais de captura e mitigação de CO_2.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (**FAPEMIG**), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (**CAPES**) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (**CNPq**) pelo apoio financeiro, suporte à pesquisa e pela concessão das bolsas de estudo, fundamentais para a viabilização deste trabalho. Um agradecimento especial à orientadora, Profª. Drª. Miria, por toda a dedicação, paciência e pelos valiosos direcionamentos científicos que guiaram o desenvolvimento deste trabalho. Estende-se também um profundo agradecimento às colegas de laboratório, a mestranda Ana e a doutoranda Sabrina, pela parceria diária, valiosas trocas de conhecimento e pelo suporte essencial durante a condução dos experimentos.

NOMENCLATURA

ºC: graus Celsius [Temperatura]
CO_2: dióxido de carbono [-]
GEE: gases de efeito estufa [-]
g/L: gramas por litro [Concentração]
h: horas [Tempo]
MEV: microscopia eletrônica de varredura [-]
min: minutos [Tempo]
mmHg: milímetros de mercúrio [Pressão]
µm: micrômetros [Comprimento]
nm: nanômetros [Comprimento]
OG: óxido de grafeno [-]

REFERÊNCIAS

ADEWOLE, J. K.; AHMAD, A. L.; ISMAIL, S.; LEO, C. P. Current challenges in membrane separation of CO2 from natural gas: A review. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 17, p. 46-65, 2013. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.04.012

BARBOSA, Tellys Lins Almeida. Síntese das membranas zeolíticas (NaA e SAPO-34 suportadas em alfa-Alumina) e membranas MOF (ZIF-8/alfa-Alumina) visando aplicação preditiva na síntese do metanol via hidrogenação do CO2. 2019. 135 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2019.

BESSA, Lidiane Pereira. Fabricação de fibras ocas a partir de diferentes materiais cerâmicos e aplicação no tratamento de águas oleosas. 2022. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.309.

DAI, Zhongde; DENG, Liyuan. Membranes for CO2 capture and separation: Progress in research and development for industrial applications. Separation and Purification Technology, v. 335, p. 126022, 2024.

GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. Science, v. 324, n. 5934, p. 1530-1534, 2009.

HUANG, Kang; LIU, Gongping; LOU, Yueyun; DONG, Ziye; SHEN, Jie; JIN, Wanqin. A Graphene Oxide Membrane with Highly Selective Molecular Separation of Aqueous Organic Solution. Angewandte Chemie International Edition, v. 53, p. 6929-6932, 2014.

JO, E. S.; AN, X.; INGOLE, P. G.; CHOI, W. K.; PARK, Y. S.; LEE, H. K. CO2/CH4 separation using inside coated thin film composite hollow fiber membranes prepared by interfacial polymerization. Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 25, n. 3, p. 278-287, 2017. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.07.010

KONG, Fan-xin; LIU, Qian; YOU, Lian; LU, Peng; LIU, Tao; SUN, Guang-dong; WANG, Yi; CHEN, Jin-fu. Facile preparation of dopamine mediated graphene oxide composite membranes with enhanced stability for nanofiltration: Structure, performance and stability. Desalination, v. 534, p. 115778, 2022.

LI, G.; KUJAWSKI, W.; VÁLEK, R.; KOTER, S. A review-The development of hollow fibre membranes for gas separation processes. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 104, p. 103195, 2021. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103195

MENG, Danni; KONG, Xue; TANG, Xiaoxue; GUO, Wanying; YANG, Senlin; ZHANG, Ye; QIU, Heng'e; ZHANG, Yanfeng; ZHANG, Zefang. Thin SAPO-34 zeolite membranes prepared by ball-milled seeds. Separation and Purification Technology, v. 274, n. 118975, 2021.

ROSÁRIO, Deise Cristina Carvalho do. *Estudo da Influência dos Íons Mg2+ e Zr4+ na Transição de Fase Amorfo-Gama da Alumina*. 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SILVA, Fabiana Medeiros do Nascimento. Síntese de membranas zeolíticas (Mordenita/α-Alumina) utilizando os métodos de síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em fase vapor e avaliação na separação emulsão óleo/água. 2017. 184 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

TERRA, Natália Mazzarioli; MADRONA, Grasiele Scaramal; FERREIRA, Franz Berbert; CARDOSO, Vicelma Luiz; REIS, Miria Hespanhol Miranda. High Performance of Asymmetric Alumina Hollow Fiber Membranes for the Clarification of Genipap (Genipa americana L.) Fruit Extract. Food and Bioprocess Technology, v. 12, p. 27-38, 2019.

WANG, Bin; HUANG, Weijie; ZHU, Yancai; ZHOU, Rongfei; XING, Weihong. Ultra-permeable high-selective SAPO-34 membranes for efficient CO2 capture. Journal of Membrane Science, v. 650, p. 120420, 2022.

ESTUDO DA SEDIMENTAÇÃO EM FLUIDOS NEWTONIANOS E NÃO NEWTONIANOS SOB INCLINAÇÃO POR MEIO DA ATENUAÇÃO DE RAIOS GAMA

[1]Leonardo Mendes de Oliveira, [2]Jezzyne Freire de Lima, [3]Flávia Marques Fagundes, [3]João Jorge Ribeiro Damasceno, [3]Fran Sérgio Lobato, [3]Fábio de Oliveira Arouca

[1] Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia
[2] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[3] Professor da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia

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

e-mail: leonardo.oliveira84@*ufu.br*

RESUMO. Este trabalho investiga a sedimentação de partículas sólidas em tubos inclinados por meio da técnica de atenuação de raios gama, avaliando o efeito *Boycott* em suspensões de reologias distintas. Foram estudadas suspensões aquosas de glicerina (GL, newtoniana) e goma xantana (GX, pseudoplástica e tixotrópica), densificadas com microesferas de vidro, nas inclinações de 0°, 30°, 45° e 60°, com monitoramento da concentração volumétrica de sólidos em três alturas adimensionais ao longo do tempo. Os resultados mostraram que a inclinação intensifica marcadamente a sedimentação da GL, reduzindo o tempo de formação do leito e de clarificação do fluido, com sedimento mais concentrado e compactado. Na GX, esse efeito foi bem mais atenuado, com sedimentação mais lenta e pouco sensível à inclinação, associada à estrutura de gel tixotrópica da suspensão. Os resultados reforçam a influência conjunta da inclinação e da reologia sobre a dinâmica de sedimentação em poços direcionais.

Palavras-Chave: poços direcionais, densitometria gama, comportamento reológico, efeito *Boycott*, concentração de sólidos.

INTRODUÇÃO

A perfuração de poços de petróleo e gás é uma operação crítica na indústria de energia, exigindo otimização contínua dos processos para ganhos de produtividade e segurança. Diferentemente da perfuração vertical convencional, a perfuração direcional amplia o acesso a reservatórios em regiões de difícil exploração, permitindo alcançar múltiplos alvos produtivos a partir de um único poço (Schimicoscki et al., 2025; Zhao et al., 2013). Apesar de aumentar a produtividade, essa configuração exige investimentos mais elevados que os poços verticais (Souza, 2018; Vath, 2011; Machado, 2010) e traz desafios técnicos associados à retenção de sólidos em suspensão.

Os fluidos de perfuração são dispersões complexas contendo partículas sólidas provenientes de duas origens: os componentes deliberadamente incorporados à formulação, como agentes densificantes e obturantes, e os cascalhos gerados pela fragmentação da rocha (Caenn et al., 2017). Durante interrupções da circulação, sejam paradas programadas ou o confinamento do fluido durante a cimentação do poço, essas partículas tendem a sedimentar sob ação da gravidade, podendo comprometer a integridade do poço e danificar equipamentos (Moreira et al., 2017).

Diversos estudos demonstram que a sedimentação sólido-líquido ocorre de forma mais rápida em recipientes inclinados do que em recipientes posicionados verticalmente (Boycott, 1920; Bürger et al., 2012). Embora esse comportamento seja vantajoso em determinadas operações industriais, ele é indesejável durante a perfuração de poços de petróleo (Lummus e Azar, 1986). Esse fenômeno, conhecido como efeito *Boycott*, caracteriza-se pelo deslocamento preferencial das partículas em direção à parede inclinada, concentrando as mesmas junto a parede inferior do recipiente. A suspensão concentrada formada nessa região desliza em direção ao fundo, enquanto o líquido da região oposta se torna progressivamente clarificado (Bürger et al., 2012; Reyes et al., 2019).

Diversos modelos foram propostos para explicar o aumento da velocidade de sedimentação em tubos inclinados, destacando-se inicialmente o modelo Ponder-Nakamura-Kinosita (PNK), posteriormente aperfeiçoado por diversos autores (Kinosita, 1949; Hill et al., 1977; Reyes et al., 2022), embora ainda permaneçam limitações na descrição da sedimentação em sistemas contendo suspensões concentradas e fluidos não newtonianos.

Além da geometria do sistema, o comportamento

reológico do fluido de perfuração influencia diretamente a dinâmica da sedimentação. Fluidos não newtonianos, sobretudo os que exibem comportamento pseudoplástico e tixotrópico, respondem de forma distinta ao repouso: aditivos viscosificantes como a goma xantana conferem ao fluido a capacidade de aumentar sua viscosidade aparente quando parado, dificultando a sedimentação das partículas, ao passo que, sob taxas de deformação mais elevadas, essa viscosidade diminui, facilitando o transporte de cascalhos até a superfície (Amorim, 2003; Friaça et al., 2023; Caenn et al., 2017; Moreira et al., 2017). Em suspensões pseudoplásticas com caráter tixotrópico, esse comportamento pode ainda favorecer a aglomeração de partículas durante a sedimentação: o movimento descendente de uma partícula cisalha o fluido adjacente, reduzindo localmente sua viscosidade aparente, o que permite que partículas subsequentes, ao entrarem nessa região de menor resistência viscosa, atinjam velocidades terminais superiores e se aproximem da partícula precursora, efeito que cessa quando a distância entre elas ultrapassa um valor crítico (Allen e Uhlherr, 1989; Daugan et al., 2002, 2004). Em suspensões mais concentradas, no entanto, Bürger et al. (2012) associa o aumento da velocidade de sedimentação em poços direcionais principalmente ao deslizamento do leito sedimentado ao longo da parede inferior do tubo, e não à formação desses canais preferenciais.

Apesar dos avanços obtidos nos estudos relacionados ao efeito *Boycott* e à sedimentação em poços inclinados (Bürger et al., 2012; Lummus e Azar, 1986; Nir e Acrivos, 1990; Reyes et al., 2019; Zu-jia e Efstathios, 2005; Skalle et al., 1999; Reyes et al., 2022; Du et al., 2023; Shuaicheng et al., 2024), ainda existem limitações importantes na capacidade dos modelos em representar com precisão a distribuição espacial da concentração de partículas em suspensões concentradas, e a obtenção de dados experimentais desses escoamentos permanece um desafio. Nesse contexto, torna-se necessário o uso de técnicas não invasivas capazes de determinar frações volumétricas sem interferir nas condições de operação (Affonso et al., 2020), destacando-se a atenuação de raios gama, amplamente reconhecida por sua confiabilidade na determinação da variação temporal da concentração volumétrica de sólidos de forma não destrutiva (Damasceno, 1992; Arouca, 2003, 2007; Fagundes, 2019; Faim, 2020). Estudos recentes empregando essa técnica, como o de Schimicoscki et al. (2025), monitoraram perfis de concentração em ângulos de 0° a 60° e constataram que a intensificação do efeito *Boycott* é proporcional ao incremento da inclinação, além de identificarem variações substanciais nas curvas de concentração em função da reologia do fluido utilizado.

Diante desse cenário, o presente trabalho buscou ampliar o entendimento da sedimentação em poços direcionais contendo suspensões concentradas, avaliando a sedimentação de microesferas de vidro em suspensões newtoniana (glicerina) e não newtoniana (goma xantana) sob quatro inclinações, 0°, 30°, 45° e 60° em relação à vertical, por meio da técnica de atenuação de raios gama. Como principal contribuição, destaca-se a obtenção de perfis detalhados de concentração de sólidos em diferentes geometrias, contribuindo para o entendimento do efeito da inclinação sobre a cinética e a estrutura da sedimentação em fluidos de perfuração.

METODOLOGIA

O trabalho foi conduzido com duas suspensões de comportamento reológico distinto. A primeira, de caráter newtoniano, consistiu em uma solução aquosa de glicerina (GL) a 92% v/v; a segunda, não newtoniana, foi preparada a partir de goma xantana (GX) em água na proporção de 0,2% m/m. Em ambos os casos, incorporou-se às suspensões uma fração de 8% v/v de microesferas de vidro (MV) como fase sólida.

A escolha da glicerina como fluido de referência newtoniano deve-se à sua viscosidade absoluta de 0,15 Pa·s a 25 °C (Fagundes et al., 2024) e à sua elevada solubilidade tanto em meio aquoso quanto alcoólico (Mendes e Serra, 2012). O reagente, fornecido pela Vetec Química Fina Ltda, apresenta densidade de 1.260 kg/m³ e grau de pureza de 99,5%, segundo especificações do fabricante.

Já a goma xantana foi selecionada por sua capacidade de conferir às suspensões comportamento pseudoplástico e dependente do tempo (Fagundes et al., 2024), sendo adquirida junto à Labsynth. Para o preparo da solução, reproduziu-se o procedimento de Fagundes et al. (2024): 2 g do polímero foram dispersos em 1000 mL de água destilada sob agitação helicoidal (agitador Ika Labortechnik, modelo RW20 DZM.n). Optou-se, entretanto, por não adicionar formaldeído ao meio, já que a curta duração dos ensaios tornou dispensável o uso de conservante antimicrobiano.

As microesferas de vidro empregadas como traçador sólido foram adquiridas da Potters Industrial Ltda.

Caracterização do sólido

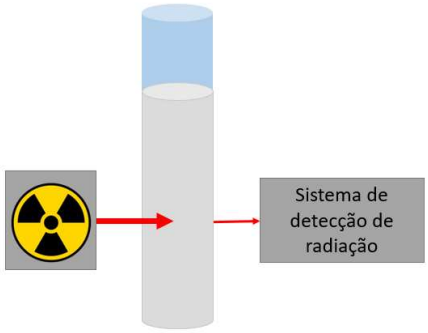
A caracterização granulométrica das microesferas foi realizada por difração a laser (Malvern Mastersizer 2000), tendo a água como meio dispersante. A massa específica do material foi obtida por picnometria a gás hélio, seguindo o mesmo protocolo experimental adotado por Fagundes et al. (2024).

Ensaios de sedimentação

Os experimentos de sedimentação foram realizados em uma unidade equipada com fonte

radioativa de Amerício-241 e sistema de detecção baseado em cristal cintilador de iodeto de sódio ativado por tálio [NaI(Tl)], acoplado a um Digibase para amplificação e conversão dos sinais em taxas de contagem, além do *software* Maestro para aquisição dos dados, conforme Figura 1, configuração essa idêntica à empregada por Fagundes et al. (2024).

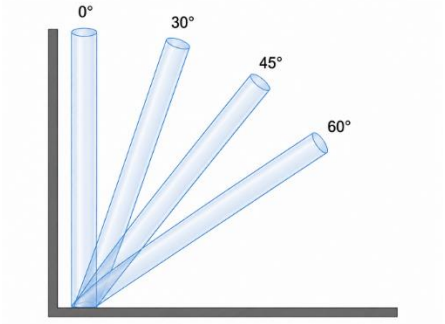
Figura 1 – Ilustração do sistema de direcionamento e detecção de raios gama.



Fonte: os autores (2026).

Cada ensaio partiu de um volume fixo de 500 cm³ de suspensão, acomodado em um tubo de vidro de 5 cm de diâmetro interno, correspondendo a uma coluna de aproximadamente 25,5 cm de altura. O tubo foi fixado sobre um suporte articulado de madeira, previamente calibrado para permitir o posicionamento do sistema em diferentes ângulos de inclinação em relação à vertical, conforme apresentado na Figura 2. A fim de assegurar a reprodutibilidade dos dados, os ensaios de sedimentação foram realizados em réplicas para cada condição experimental avaliada.

Figura 2 – Ilustração do sistema de inclinação da vidraria de teste para aplicação da TARG.



Fonte: os autores (2026).

Para compensar o tempo morto do sistema de detecção, as contagens de radiação medidas experimentalmente foram corrigidas de acordo com a Equação (1):

$$R_i = \frac{I_i}{1 - t' I_i} \quad (1)$$

sendo R_i a intensidade corrigida (s^{-1}), I_i a intensidade bruta medida (s^{-1}) e t' o tempo de resolução do sistema (s).

A determinação da concentração volumétrica de sólidos baseou-se na equação de Lambert (Gardner e Ely-Jr, 1967), representada pela Equação (2):

$$\ln\left(\frac{R_0}{R_i}\right) = \beta \varepsilon_s \quad (2)$$

em que R_0 corresponde à intensidade máxima corrigida (s^{-1}), β é a constante de calibração do sistema e ε_s representa a fração volumétrica de sólidos. Essa constante foi determinada por regressão linear entre dois pontos de calibração: a região de líquido clarificado, tomada como referência de concentração nula, e a suspensão homogênea inicial.

Por fim, as posições verticais monitoradas foram normalizadas (H) conforme a Equação (3), possibilitando a comparação direta entre as diferentes geometrias de inclinação avaliadas:

$$H = \frac{h}{H_{max}} \quad (3)$$

sendo h a altura da posição monitorada (cm) e H_{max} a altura total da coluna de suspensão (cm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização

Os diâmetros característicos das microesferas de vidro empregadas neste estudo, determinados por difração a laser, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Diâmetros característicos das microesferas de vidro.

Material	D_{10} (µm)	D_{50} (µm)	D_{90} (µm)	D_{32} (µm)
MV	40,20	69,21	110,11	27,33

Fonte: o autor (2026).

A distribuição de tamanhos revelou um perfil predominantemente unimodal, marcado por um único pico de destaque. Duas elevações secundárias foram identificadas na curva, mas sua contribuição volumétrica mostrou-se desprezível diante do pico principal, não sendo, portanto, relevantes para a caracterização do material.

Ao contrastar esses resultados com os obtidos por

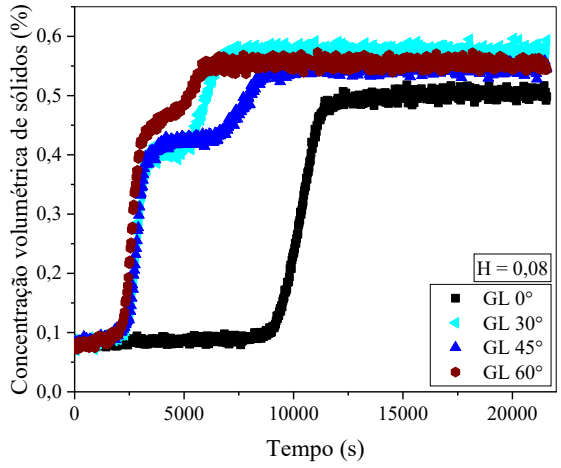
Fagundes et al. (2024) (D_{10} = 229,6 µm; D_{50} = 381,4 µm; D_{90} = 632,4 µm; D_{32} = 354,1 µm), nota-se que as microesferas utilizadas neste trabalho apresentam diâmetros consideravelmente inferiores, o que evidencia o emprego de um lote de granulometria mais fina, ainda que proveniente do mesmo fornecedor (Potters Industrial Ltda.).

Quanto à massa específica, determinada por picnometria a gás hélio, obteve-se o valor de 2.500 kg/m³, próximo ao reportado por Fagundes et al. (2024) (2.460 ± 1 kg/m³) para material de mesma natureza.

Sedimentação

A técnica de atenuação de raios gama permitiu acompanhar a concentração volumétrica de sólidos nas três alturas adimensionais monitoradas (H = 0,08, 0,15 e 0,45) ao longo de aproximadamente 6 h de ensaio, para as suspensões de glicerina e goma xantana nas quatro inclinações estudadas (0°, 30°, 45° e 60°). De forma geral, o comportamento observado na região inferior do tubo (H = 0,08) seguiu o padrão já relatado por Schimicoscki et al. (2025) para suspensões densificadas com microesferas de vidro: um período inicial em que a concentração permanece próxima do valor de homogeneização, seguido por um aumento pronunciado até a estabilização em um patamar, associado à formação do leito sedimentado (Figuras 3 e 4).

Figura 3 – Perfil de sedimentação para a suspensão de GL na altura adimensional H = 0,08.



Fonte: os autores (2026).

Na suspensão de GL, esse comportamento revelou uma dependência clara da inclinação. A 0° (Figura 3), a concentração em H = 0,08 permaneceu praticamente inalterada (em torno de 8%) durante cerca de 1 hora antes de iniciar o crescimento acentuado, atingindo o patamar final somente após aproximadamente 3 horas. Já nas condições inclinadas, esse mesmo estágio de crescimento se antecipou de forma expressiva: o tempo para atingir aproximadamente o mesmo patamar caiu para cerca de 110 min a 30°, 130 min a 45° e 90 min a 60°. Essa redução do tempo característico de sedimentação com o aumento da inclinação é a característica marcante do efeito *Boycott* (Boycott, 1920; Bürger et al., 2012), e esse resultado é coerente com o mecanismo de deslocamento das partículas em direção à parede inclinada, que acelera o avanço da interface de sedimentação em relação ao tubo vertical. Vale notar que a variação entre 30° e 45° não seguiu uma tendência contínua, o que pode estar associado à variabilidade experimental entre as réplicas nessa condição.

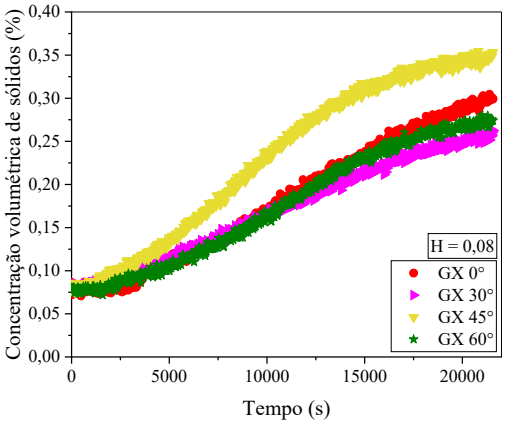
Os patamares finais de concentração em H = 0,08 também se mantiveram elevados e relativamente próximos entre si nas diferentes inclinações (cerca de 53% a 0°, 58% a 30°, 57% a 45° e 55% a 60°), configurando, em todos os casos, um leito bastante concentrado. Esse resultado é consistente com a observação qualitativa feita durante o próprio ensaio, de que o sedimento formado pela suspensão de GL apresentava-se fortemente compactado, exigindo remoção manual do tubo ao final do experimento.

Isso tem uma ligação direta com fluidos de perfuração. Durante uma parada na circulação, um fluido que sedimente rápido e forme um leito compacto, como a GL neste estudo, tende a dificultar a retomada da operação, podendo até causar danos ao poço (Amorim, 2003; Caenn et al., 2017). Um fluido com comportamento mais próximo ao da GX, mesmo sedimentando, parece deixar um leito mais fácil de redispersão, o que é justamente o papel que viscosificantes como a goma xantana costumam desempenhar nesse tipo de aplicação (Moreira et al., 2017).

Na suspensão de GX, o aumento da concentração em H = 0,08 foi consideravelmente mais lento e constante, como mostrado na Figura 4: o tempo para atingir o patamar variou entre aproximadamente 270 e 300 min, cerca de duas a três vezes mais longo do que o observado para a GL nas mesmas condições. Além disso, essa grandeza mostrou pouca sensibilidade à inclinação do tubo, sem uma tendência sistemática de redução com o aumento do ângulo, ao contrário do que foi observado para a GL. Isso sugere que a estrutura gel tixotrópica da suspensão de GX, já discutida por Moreira et al. (2017) e Fagundes et al. (2021), atenua o mecanismo convectivo responsável pela intensificação do efeito *Boycott* em tubos inclinados. Os patamares finais de concentração em H = 0,08 para a GX também foram mais baixos e menos regulares entre as inclinações (cerca de 30%, 25%, 35% e 27%, respectivamente para 0°, 30°, 45° e 60°), formando um leito visivelmente menos concentrado do

que o da GL, o que também é coerente com a facilidade observada para redispersar esse sedimento com o auxílio de um dispersor, ao final do ensaio.

Figura 4 – Perfil de sedimentação para a suspensão de GX na altura adimensional H = 0,08.



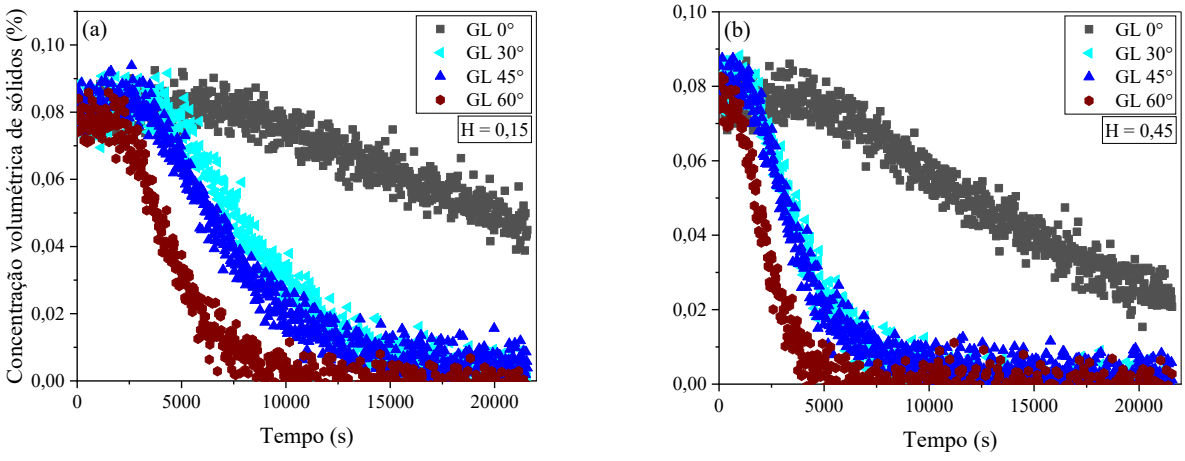
Fonte: os autores (2026).

Nas alturas intermediária e superior (H = 0,15 e H = 0,45, conforme Figuras 5 (a) e (b), respectivamente), o mesmo contraste entre os dois fluidos se manteve. Para a GL, a concentração permaneceu estável nas primeiras dezenas de minutos e, em seguida, diminuiu progressivamente até valores próximos de zero, à medida que a interface de sedimentação avançava para além do ponto monitorado. Essa diminuição também se antecipou com o aumento da inclinação: em H = 0,15 (Figura 5 (a)), a suspensão a 0° ainda apresentava cerca de 5% de sólidos ao final das 6 h de ensaio, sem ter atingido a clarificação completa, enquanto nas condições inclinadas a concentração já se aproximava de zero muito antes do término do experimento. O mesmo padrão se repetiu em H = 0,45 (Figura 5 (b)), reforçando que o avanço mais rápido da interface com a inclinação, já identificado na região do leito, se propaga de forma consistente por toda a coluna de fluido (Nir e Acrivos, 1990; Bürger et al., 2012).

Na suspensão de GX, entretanto, a concentração em H = 0,15 (Figura 6 (a)) não declinou em nenhuma das quatro inclinações dentro do período monitorado, pelo contrário, cresceu de forma contínua e gradual (de cerca de 8% para valores próximos a 30% ao final do ensaio), indicando que a interface de sedimentação ainda não havia alcançado essa altura em nenhuma das configurações testadas. Em H = 0,45 (Figura 6 (b)), houve queda de concentração, porém de forma bem mais lenta do que na GL e sem uma dependência sistemática evidente com a inclinação (valores finais entre 2% e 5%). Esse comportamento reforça que, no intervalo de tempo avaliado, a cinética de sedimentação da GX é governada predominantemente pela reologia da suspensão, enquanto na GL a inclinação exerce um papel determinante sobre a escala de tempo tanto da formação do leito quanto da clarificação do fluido.

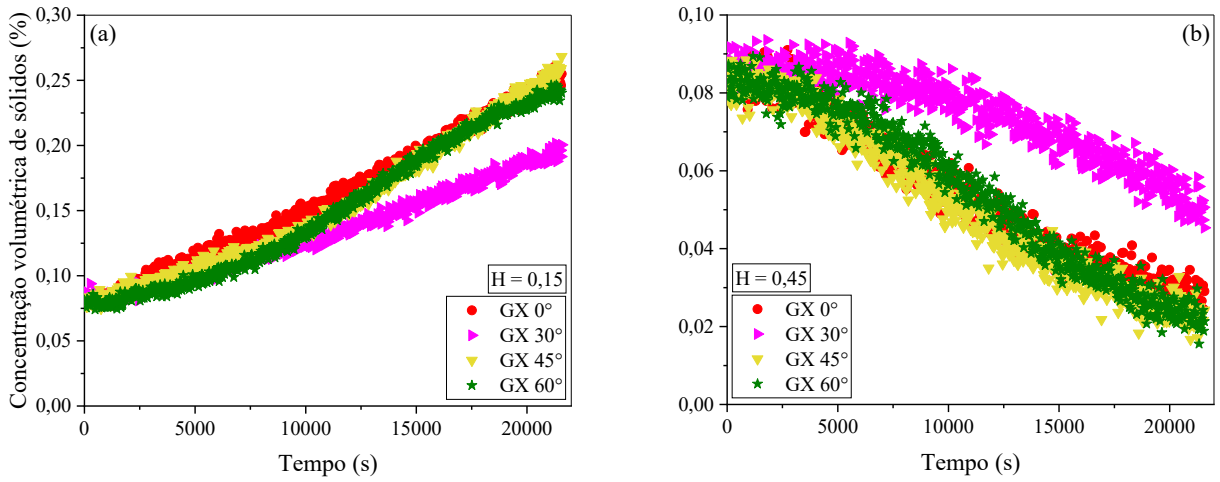
Em conjunto, os resultados evidenciam que a intensificação da sedimentação pela inclinação, o efeito *Boycott*, foi claramente identificada na suspensão newtoniana (GL), mas se mostrou fortemente atenuada na suspensão de comportamento pseudoplástico e tixotrópico (GX), em linha com o observado por Moreira et al. (2017) para fluidos com estrutura de gel reestabelecida em repouso, e coerente com as diferenças de compactação e de facilidade de redispersão notadas visualmente entre os sedimentos dos dois fluidos.

Figura 5 – Perfis de sedimentação para a suspensão de GL nas alturas adimensionais H = 0,15 (a) e H = 0,45 (b).



Fonte: os autores (2026).

Figura 6 – Perfis de sedimentação para a suspensão de GX nas alturas adimensionais H = 0,15 (a) e H = 0,45 (b).



Fonte: os autores (2026).

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos confirmam que a inclinação do tubo e a reologia da suspensão influenciaram conjuntamente a dinâmica de sedimentação nas condições investigadas, fenômeno relevante para o dimensionamento de fluidos de perfuração em poços direcionais. Na suspensão de glicerina, de comportamento newtoniano, o aumento da inclinação de 0° para 60° reduziu de forma expressiva o tempo necessário tanto para a formação do leito sedimentado quanto para a clarificação do fluido nas alturas monitoradas, caracterizando de maneira clara a intensificação do efeito *Boycott* com a inclinação do tubo. Além disso, o sedimento formado pela GL mostrou-se consistentemente mais concentrado e compactado nas quatro inclinações avaliadas, exigindo remoção manual ao final dos ensaios.

Já na suspensão de goma xantana, de comportamento pseudoplástico e tixotrópico, o mesmo efeito foi observado de forma bem mais atenuada: a sedimentação ocorreu de maneira consideravelmente mais lenta e pouco sensível à variação da inclinação, tanto na formação do leito quanto no avanço da interface de clarificação, resultado que se manteve mesmo com o aumento do ângulo até 60°. O sedimento formado pela GX, além de menos concentrado, mostrou-se de fácil redispersão, reforçando a hipótese de que a estrutura de gel reestabelecida em repouso, característica de fluidos tixotrópicos, dificulta o mecanismo convectivo responsável pela aceleração da sedimentação em tubos inclinados.

Dessa forma, o estudo evidencia que, embora o efeito *Boycott* seja um fenômeno amplamente reconhecido em suspensões sob inclinação, sua intensidade depende fortemente do comportamento reológico do fluido, sendo consideravelmente mitigado em suspensões com propriedades espessantes e tixotrópicas, como as comumente empregadas em fluidos de perfuração. Esse comportamento é particularmente relevante durante paradas operacionais em poços direcionais, nas quais a manutenção da estrutura de gel do fluido pode ser decisiva para retardar a sedimentação de sólidos e reduzir riscos operacionais. Por fim, a técnica de atenuação de raios gama se mostrou novamente eficaz e não invasiva para a obtenção de perfis detalhados de concentração de sólidos, contribuindo para a compreensão da sedimentação em condições que simulam a perfuração direcional e para o aprimoramento de modelos e práticas voltados à indústria do petróleo.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seu agradecimento à Universidade Federal de Uberlândia, à Faculdade de Engenharia Química e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química pelo suporte institucional e pela infraestrutura cedida. O suporte financeiro concedido

pelas agências de fomento CAPES, CNPq, FAPEMIG e pela empresa Petrobras também foi fundamental para a execução e viabilização desta pesquisa.

NOMENCLATURA

h:	Altura da posição monitorada	[cm]
H:	Altura adimensional	[-]
$Hmax$:	Altura total da coluna	[cm]
Ii:	Intensidade bruta de radiação	[s^{-1}]
R_0:	Intensidade de radiação máxima corrigida	[s^{-1}]
R_i:	Intensidade de radiação corrigida	[s^{-1}]
t':	Tempo morto do sistema	[s]
β:	Constante de calibração	[-]
ε_s:	Fração volumétrica de sólidos	[-]
GL:	Suspensão de glicerina	[-]
GX:	Goma xantana	[-]
MV:	Microesferas de vidro	[-]

REFERÊNCIAS

AFFONSO, R. R.; DAM, R. S.; SALGADO, W. L.; SILVA, A. X. da; SALGADO, C. M. Flow regime and volume fraction identification using nuclear techniques, artificial neural networks and computational fluid dynamics. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 159, 109103, 2020.

ALLEN, E.; UHLHERR, P. H. T. Nonhomogeneous Sedimentation in Viscoelastic Fluids. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 10, p. 2291-2304, 1989

AMORIM, L. V. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**. 2003. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2003.

AROUCA, F. O. **Obtenção Experimental das Equações Constitutivas para o Espessamento e Filtração Utilizando Técnica de Atenuação de Radiações de Altas Energias**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2003.

AROUCA, F. O. **Uma Contribuição ao Estudo da Sedimentação Gravitacional em Batelada**. 2007. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

BOYCOTT, A. E. Sedimentation of blood corpuscles. **Nature**, v. 104, p. 532, 1920.

BÜRGER, R.; RUIZ-BAIER, R.; SCHNEIDER, K.; TORRES, H. A multiresolution method for the simulation of sedimentation in inclined channels. **International Journal of Numerical Analysis and Modeling**, v. 9, p. 479-504, 2012.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. 7ª ed. Gulf Professional Publishing, 748 p., 2017.

DAMASCENO, J. J. R. **Uma contribuição ao estudo do espessamento contínuo**. 1992. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1992.

DAUGAN, S.; QUALI, L.; CHOPLIN, L. Settling of particles in thixotropic fluids. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 105, p. 119-132, 2002

DU, G.; LIANG, S.; FANG, X. Study on the particle precipitation phenomenon based on the Boycott effect. **Highlights in Science, Engineering and Technology**, v. 55, p. 73-82, 2023.

FAGUNDES, F. M. **Estudo da sedimentação de partículas em fluidos de perfuração pelo uso da técnica de atenuação de raios gama**. 2019. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

FAGUNDES, F. M.; OLIVEIRA, G. G.; SANTOS, N. B. C.; DAMASCENO, J. J. R.; AROUCA, F. O. Gravitacional settling of calcium carbonate in different non-Newtonian carboxymethyl celulose concentrations using the gamma-ray attenuation technique. **Chemical Engineering Science**, v. 238, 116367, 2021.

FAGUNDES, F. M.; SCHIMICOSCKI, R. S.; LOBATO, F. S.; DAMASCENO, J. J. R.; AROUCA, F. O. Análise da sedimentação em reservatórios inclinados utilizando a técnica de atenuação de raios gama. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS**, 41., 2024, São Cristóvão. Anais [...]. São Cristóvão: ENEMP, 2024.

FAIM, J. G. P. **Estudo do efeito do tamanho de partícula e da mistura de sólidos no processo de separação sólido-líquido em fluido polimérico**. 2020. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020

FRIAÇA, F. G.; PEREIRA, M. S.; ATAÍDE, C. H. Rheology and stability of drilling fluids formulated with saturated NaCl and CaCl2 solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 280, 118752, 2023.

GARDNER, R. P.; ELY-JR, R. L. **Radioisotope measurement applications in engineering**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1967.

HILL, W. D.; ROTHFUS, R. R.; LI, K. Boundary-enhanced sedimentation due to settling convection. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 3, p. 561-583, 1977.

KINOSITA, K. Sedimentation in tilted vessels. **Journal of Colloid Science**, v. 4, p. 525-536, 1949.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. **Drilling Fluids Optimization: a Practical Field Approach**. Tulsa: Penn Well Publishing Company, 1986.

MACHADO, J. B. **Curso Básico de Perfuração Direcional**. 2ª ed. Halliburton, 2010.

MENDES, D. B.; SERRA, J. C. V. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. **Revista Liberato**, v. 13, p. 59-67, 2012.

MOREIRA, B. A.; AROUCA, F. O.; DAMASCENO, J. J. R. Analysis of suspension sedimentation in fluids with rheological shear-thinning properties and thixotropic effects. **Powder Technology**, v. 308, p. 290-297, 2017.

NIR, A.; ACRIVOS, A. Sedimentation and sediment flow on inclined surfaces. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 212, p. 139-153, 1990.

REYES, C.; IHLE, C. F.; APAZ, F.; CISTERNAS, L. A. Heat-Assisted Batch Settling of Mineral Suspensions. **Minerals**, v. 9, p. 228, 2019.

REYES, C.; APAZ, F.; NIÑO, Y.; BARRAZA, B.; ARRATIA, C.; IHLE, C. F. A review on steeply inclined settlers for water clarification. **Minerals Engineering**, v. 184, 107639, 2022.

SCHIMICOSCKI, R. S.; SOUZA, E. A.; FAGUNDES, F. M.; DAMASCENO, J. J. R.; AROUCA, F. O. Analysis of solid concentration profiles in particle sedimentation in directional reservoirs using the gamma-ray attenuation technique. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 251, 213865, 2025.

SHUAICHENG, P.; WENBO, L.; ANQI, G.; SHUOHANG, W. Study on the effect of container tilt on the falling speed of suspended particles in gravity field. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2691, 012079, 2024.

SKALLE, P.; BACKE, K. R.; LYOMOV, S. K.; SVEEN, J. Barite segregation in inclined boreholes. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 38, n. 13, 1999.

SOUZA, H. M. Perfuração de Poços Direcionais na Indústria Petrolífera. **Ciências Exatas e Tecnológicas**, Aracaju, v. 4, n. 3, p. 39-52, 2018.

VATH, B. **Perfuração direcional e horizontal em poços de petróleo**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2011.

ZHAO, Y.; YEUNG, H.; ZORGANI, E. E.; ARCHIBONG, A. E.; LAO, L. High viscosity effects on characteristics of oil and gas two-phase flow in horizontal pipes. **Chemical Engineering Science**, v. 95, p. 343-352, 2013.

ZU-JIA, X.; EFSTATHIOS, E. M. Numerical simulation of the Boycott effect. **Chemical Engineering Communications**, v. 192, p. 532-549, 2005.

INFLUÊNCIA DA REOLOGIA E DAS PROPRIEDADES DA TORTA NA FILTRAÇÃO ESTÁTICA DE FLUIDOS-MODELO E DE UM FLUIDO DE PERFURAÇÃO

[1]Isabel Alves Costa, [2]Gustavo Martins de Almeida, [3]Fábio de Oliveira Arouca, [3]Fran Sérgio Lobato, [3]Flávia Marques Fagundes e [3]João Jorge Ribeiro Damasceno

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia
[3] Professor da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia

[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: isabel.costa@ufu.br

RESUMO. Este trabalho avaliou como o comportamento reológico dos fluidos e as propriedades das tortas influenciam conjuntamente a filtração estática, utilizando o fluido de perfuração BR CARB 10 como referência. Foram analisados dois fluidos-modelo (glicerina a 92% v/v e goma xantana a 0,2% m/m) e o fluido comercial. A caracterização reológica indicou comportamento newtoniano para a glicerina, com viscosidade de 0,233 Pa·s, e comportamento pseudoplástico para a goma xantana, com m = 0,884 Pa·s^n e n = 0,294. Após 30 minutos de ensaio, os volumes filtrados foram de 50,3 mL, 33,6 mL e 1,8 mL para a glicerina, goma xantana e BR CARB 10, respectivamente. A análise conjunta demonstrou que a perda de filtrado depende fortemente da interação entre a resistência viscosa do fluido e as propriedades da torta formada, não podendo ser explicada por um único parâmetro isolado.

Palavras-Chave: viscosidade, permeabilidade, resistência específica, glicerina, goma xantana.

INTRODUÇÃO

Os fluidos podem ser classificados de acordo com seu comportamento reológico, como newtonianos e não newtonianos. Nos fluidos newtonianos, a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação, de modo que a viscosidade permanece constante, independentemente da taxa de cisalhamento aplicada, sendo a água o exemplo mais comum (BIRD et al., 2004). Já nos fluidos não newtonianos essa proporcionalidade não se verifica, e a viscosidade varia conforme a taxa de cisalhamento ou a tensão aplicada, como ocorre em diversas suspensões de interesse industrial (MACHADO, 2002). O comportamento reológico é uma propriedade central desses fluidos, sendo explorado em diversos setores, como as indústrias de alimentos, cosméticos, farmacêutica e de petróleo para o controle do escoamento e dos processos.

Entre os fluidos não newtonianos destacam-se os fluidos de perfuração, empregados na construção de poços de petróleo. Eles desempenham funções essenciais durante esta operação, como o carreamento do cascalho gerado pela broca, o resfriamento da mesma, a lubrificação da coluna, a estabilização das paredes do poço e o controle da pressão na formação (CAENN et al., 2016). Para cumprir adequadamente essas funções, suas propriedades reológicas e de filtração precisam ser rigorosamente controladas.

Durante a perfuração, a diferença de pressão entre o poço e a formação permeável força a fase líquida do fluido para o interior da rocha, enquanto as partículas sólidas ficam retidas e se depositam sobre a parede do poço, formando uma camada denominada reboco ou torta de filtração (CAENN et al., 2016). O volume de líquido perdido, chamado filtrado, e a espessura da torta são parâmetros críticos, pois o controle inadequado da filtração pode comprometer a estabilidade do poço. Em laboratório, esses parâmetros são avaliados pelo ensaio de filtração estática, conduzido em célula de filtração sob pressão constante, no qual se mede o volume de filtrado ao longo do tempo (MASSARANI, 2002; FARIAS et al., 2006). A partir dessas curvas, a torta pode ser caracterizada por parâmetros como a resistência específica e a permeabilidade, que quantificam a resistência oferecida ao escoamento (MASSARANI, 2002).

Diante disso, este trabalho teve por objetivo investigar a relação de dependência entre o comportamento reológico, as propriedades da torta formada e o processo de filtração estática. Para isso, foram analisados dois fluidos-modelo (glicerina a 92% v/v e goma xantana a 0,2% m/m) e um fluido de perfuração comercial (BR CARB 10), adotado como referência padrão. A proposta foi compreender como

parâmetros como viscosidade, resistência específica e permeabilidade da torta interagem fisicamente para controlar o volume de filtrado. Com essa abordagem, buscou-se avaliar a contribuição relativa da reologia e da estrutura da torta, empregando o fluido comercial como referência de comparação.

METODOLOGIA

Preparo dos fluidos. Foram preparados dois fluidos-modelo formulados de modo a reproduzir a concentração de sólidos de um fluido de perfuração de base aquosa comercial (BR CARB 10) fornecido pela Petrobras. A glicerina e a goma xantana foram empregadas como fluidos-modelo por permitirem avaliar, em sistemas de composição simplificada, respostas reológicas distintas. A solução de glicerina fornece um sistema de comportamento aproximadamente newtoniano, enquanto a solução de goma xantana fornece um sistema com comportamento pseudoplástico. Essa comparação permite investigar a influência do comportamento reológico sobre a filtração e a formação da torta sem pressupor equivalência composicional com o fluido comercial. O BR CARB 10 foi empregado como fluido de referência por constituir uma formulação comercial de base aquosa cuja resposta de filtração resulta da atuação conjunta das propriedades reológicas e da formação de uma torta particulada. Sua inclusão permitiu avaliar em que medida sistemas-modelo de composição simplificada reproduzem aspectos do comportamento de um fluido de perfuração real.

Como fluido newtoniano, empregou-se uma solução de glicerina a 92% v/v, preparada com 92 mL de glicerina (115,75 g, considerando a massa específica de 1,2581 g/cm³) e 8 mL de água para cada 100 mL de solução, uma vez que a glicerina apresenta viscosidade constante, independentemente da taxa de cisalhamento; como fluido não newtoniano, empregou-se uma solução de goma xantana a 2,0 g/L, correspondente a 0,2% m/m em relação à água, uma vez que a goma xantana confere comportamento pseudoplástico à solução. A ambos os fluidos adicionou-se carbonato de cálcio ($CaCO_3$), utilizado como agente obturante (MOREIRA et al., 2012; RYABTSEV et al., 2022), na proporção de 23,40 g para cada 100 mL de solução, correspondente a aproximadamente 8% em volume de sólidos na suspensão, atuando como material particulado responsável pela formação da torta. As concentrações empregadas foram definidas com base em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa: a solução de glicerina a 92% v/v seguiu SANTOS (2021), a solução de goma xantana a 0,2% seguiu SANTOS et al. (2019) e a concentração de sólidos teve como referência a formulação comercial caracterizada por ALMEIDA et al. (2025).

A distribuição granulométrica do carbonato de cálcio foi determinada por difração a laser (Malvern Mastersizer 2000, dispersante água), apresentando d_{10} = 2,04 µm, d_{50} = 18,50 µm e d_{90} = 54,16 µm, com diâmetro médio volumétrico $D_{[4,3]}$ de 23,86 µm.

No preparo do fluido newtoniano, após a adição do carbonato de cálcio (117 g, referentes aos 500 mL de solução), a suspensão foi mantida sob agitação a 650 rpm por 10 minutos, em misturador de hélice (IKA, RW 20 D2 Mn), de modo a garantir a homogeneização do material particulado. A solução de goma xantana foi preparada pela dispersão de 2,0 g do polímero em 1,0 L de água, sob agitação a 1200 rpm até completa homogeneização. A solução permaneceu em repouso durante 24 h para hidratação do polímero. Em seguida, foram adicionados 234 g de carbonato de cálcio ao volume preparado, mantendo-se a agitação a 1200 rpm por 15 min até completa homogeneização.

Determinação da densidade. A densidade da glicerina foi determinada por picnometria, a partir da razão entre a massa medida e o volume do picnômetro, obtendo-se o valor de 1,2581 g/cm³. A densidade do filtrado obtido nos ensaios de filtração também foi determinada por picnometria, resultando em 1,23 g/cm³ para o filtrado da glicerina, valor próximo ao da glicerina pura. Já para a goma xantana, a densidade foi de 1,00 g/cm³, valor próximo ao da água. As amostras de filtrado empregadas na picnometria e na caracterização reológica foram coletadas a partir dos 10 minutos de ensaio, inclusive, descartando-se apenas os volumes recolhidos em 1 e 5 minutos, uma vez que, nesse período inicial, os sólidos percolam o papel de filtro antes da formação de uma torta suficientemente filtrante.

Caracterização reológica. A caracterização reológica foi realizada em viscosímetro Brookfield DV2T, utilizando geometrias adequadas à faixa de torque de cada amostra. Para a glicerina, nas condições anterior e posterior à filtração, empregou-se o spindle SC4-34, considerando-se nos ajustes a faixa de taxa de cisalhamento entre 11,2 e 56,0 s^{-1}. Para a goma xantana, a amostra anterior à filtração foi analisada com o spindle SC4-31, na faixa de 6,8 a 68,0 s^{-1}, enquanto a amostra posterior à filtração foi analisada com o spindle SC4-18, na faixa de 26,4 a 264,0 s^{-1}. Para as amostras posteriores à filtração, utilizaram-se os volumes coletados a partir de 10 minutos de ensaio, após o período inicial de formação da torta.

A partir dessas medidas, obtiveram-se as curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, a fim de classificar o comportamento reológico de cada fluido (MACHADO, 2002). A glicerina foi representada pelo modelo newtoniano, enquanto as curvas da goma xantana foram ajustadas pelo

modelo de potência, Equação 1, em que τ é a tensão de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento, m o índice de consistência e n o índice de comportamento. A qualidade dos ajustes foi avaliada pelo coeficiente de determinação e pelas métricas de erro.

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

Ensaios de filtração. Os ensaios de filtração estática foram conduzidos em célula de filtração de alta temperatura e alta pressão (HTHP) da Ofite, modelo 170-50, sob pressão constante de 100 psi e à temperatura ambiente de 29 °C, durante 30 minutos, em triplicata para cada fluido, utilizando papel de filtro como meio filtrante (OFITE 170-19; Whatman nº 50; retenção nominal de partículas de 2,7 µm; diâmetro de 63,5 mm).

Ao longo dos ensaios, registrou-se o volume de filtrado acumulado, medido em béquer, nos tempos de 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos. Ao final de cada ensaio, a torta de filtração formada foi caracterizada quanto à altura, medida com paquímetro, e à massa de sólidos.

Para o fluido de goma xantana, a torta úmida foi pesada em balança e, após secagem em estufa, obteve-se a massa seca; a massa de sólidos foi determinada descontando-se a massa do papel de filtro da massa seca. Para o fluido de glicerina, por sua vez, a secagem em estufa não permite isolar os sólidos, uma vez que a glicerina não evapora nessa temperatura; nesse caso, empregou-se o equipamento de retorta, que opera em alta temperatura e separa os sólidos da glicerina retida na torta, permitindo quantificar a massa de sólidos. O volume de filtrado e a formação da torta foram analisados com base na teoria da filtração (MASSARANI, 2002; SANTOS et al., 2019).

Modelo de filtração. A filtração estática à pressão constante é descrita pela Equação 2, que relaciona a taxa de filtração à queda de pressão ΔP, à área de filtração A, à viscosidade efetiva μ_{ef}, à resistência específica da torta α, à resistência do meio filtrante R_m, à concentração de sólidos C e à massa específica do filtrado ρ_{fil}. A concentração de sólidos foi obtida a partir da massa de sólidos retida na torta e do volume de filtrado.

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu_{ef}}{A\,\Delta P}\left(\frac{\alpha C \rho_{fil}}{A} V + R_m\right) \quad (2)$$

Para os fluidos não newtonianos, a viscosidade efetiva foi obtida pela correção de Massarani (2002), Equação 3, em função da porosidade da torta ε_c, da permeabilidade k_c e da velocidade superficial de filtração q. Para o fluido newtoniano, a viscosidade efetiva corresponde à própria viscosidade constante ($\mu_{ef} = \mu$).

$$\mu_{ef} = m\left(\frac{1{,}1}{\sqrt{2{,}5\,\varepsilon_c}}\frac{q}{\sqrt{k_c}}\right)^{n-1} \quad (3)$$

A resistência específica da torta relaciona-se à sua permeabilidade e porosidade pela Equação 4, sendo ρ_s a massa específica do sólido. A massa de sólidos m_s foi obtida descontando-se a massa do papel de filtro (m_p) da massa seca (m_{seca}), conforme a Equação 5. A porosidade da torta foi calculada pela Equação 6, a partir de m_s e da espessura da torta h_c.

$$\alpha = \frac{1}{\rho_s(1-\varepsilon_c)\,k_c} \quad (4)$$

$$m_s = m_{seca} - m_p \quad (5)$$

$$\varepsilon_c = 1 - \frac{m_s}{\rho_s\,A\,h_c} \quad (6)$$

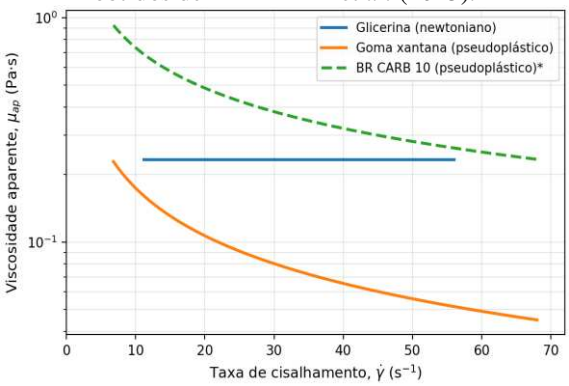
Os parâmetros α e $R_{m,app}$ foram estimados para cada réplica pelo método dos mínimos quadrados, ajustando-se a solução do modelo aos volumes de filtrado experimentais. O parâmetro $R_{m,app}$ é a resistência inicial aparente, que engloba a resistência do meio filtrante (R_m) e a deposição inicial de sólidos. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2) e pela raiz do erro quadrático médio (RMSE).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização reológica. A caracterização reológica evidenciou diferenças importantes entre os fluidos avaliados. Antes da filtração, a solução de glicerina apresentou comportamento newtoniano, com viscosidade de 0,233 Pa·s e R² = 0,9999. A solução de goma xantana apresentou comportamento pseudoplástico, descrito pelo modelo de potência com m = 0,884 Pa·sⁿ, n = 0,294 e R² = 0,9985. O BR CARB 10 também apresentou comportamento pseudoplástico, descrito pelo modelo de potência com m = 2,914 Pa·sⁿ e n = 0,402, parâmetros determinados previamente para a mesma formulação de referência (ALMEIDA et al., 2025). Esse comportamento, caracterizado por índices n inferiores à unidade, indica a redução da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, característica típica de fluidos de perfuração, como ilustrado na Figura 1. Tal comportamento é desejável nesses fluidos (VRYZAS e KELESSIDIS, 2017) e, no BR CARB 10, decorre da presença de goma xantana em sua formulação, empregada como agente viscosificante. Cabe destacar que a viscosidade aparente da goma

xantana parte de valor próximo ao da glicerina, cerca de 0,23 Pa·s a 6,8 s^{-1}, e reduz-se a aproximadamente 0,045 Pa·s a 68,0 s^{-1}, tornando-se inferior à do fluido newtoniano em praticamente toda a faixa avaliada. Ainda assim, a goma xantana filtrou um volume inferior ao da glicerina, o que indica que a menor resistência viscosa não se traduziu em maior perda de filtrado. Dessa forma, a classificação dos fluidos apenas como newtonianos ou não newtonianos não é suficiente para prever seu desempenho durante a filtração, pois sistemas pertencentes à mesma classe reológica podem apresentar diferentes níveis de viscosidade aparente e formar tortas com propriedades distintas.

Figura 1 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento, em escala logarítmica, obtida a partir dos parâmetros reológicos ajustados e restrita às faixas efetivamente medidas. *Parâmetros do BR CARB 10 obtidos de ALMEIDA et al. (2025).



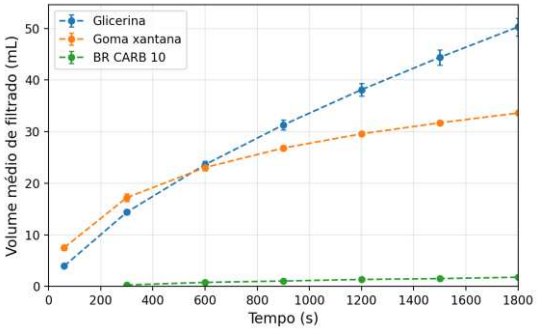
Fonte: os autores (2026).

A fase recuperada após a filtração apresentou viscosidade menor, 0,187 Pa·s para a glicerina. Para a goma xantana, as medidas anterior e posterior empregaram geometrias distintas, de modo que essa comparação é apenas qualitativa.

Essas diferenças reológicas contribuem para interpretar as curvas de filtração, mas não explicam isoladamente o comportamento observado. A taxa de filtração resulta simultaneamente da resistência viscosa oferecida pela fase fluida e da resistência progressivamente imposta pelo meio filtrante e pela torta formada. Assim, a comparação entre os sistemas deve considerar conjuntamente a reologia do fluido, a resistência específica e a permeabilidade da torta.

Curvas de filtração e qualidade do ajuste. A Figura 2 apresenta as curvas médias de volume de filtrado em função do tempo, para os três fluidos. Todos apresentaram o perfil característico da filtração estática, com o volume crescendo ao longo do tempo e a taxa de filtração diminuindo à medida que a torta se formava e oferecia resistência crescente ao escoamento.

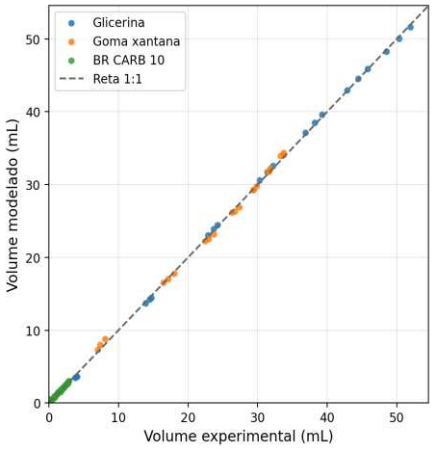
Figura 2 – Curvas médias de volume de filtrado em função do tempo para os três fluidos.



Fonte: os autores (2026).

Nos instantes iniciais (até cerca de 600 s), a goma xantana filtrou mais rapidamente que a glicerina, sendo posteriormente ultrapassada por esta; esse cruzamento é compatível com o caráter pseudoplástico da goma xantana, cuja viscosidade aparente é menor sob as maiores taxas de cisalhamento observadas no início do ensaio. O modelo de filtração, ajustado por mínimos quadrados às réplicas dos três fluidos, descreveu bem os dados experimentais, com erro quadrático médio (RMSE) inferior a 0,5 mL em todos os ensaios. Bons ajustes foram obtidos para os três fluidos: a glicerina apresentou os maiores coeficientes de determinação (R^2 ≥ 0,9997), seguida pela goma xantana (R^2 entre 0,997 e 0,999) e pelo BR CARB 10 (R^2 entre 0,979 e 0,993). A qualidade do ajuste é evidenciada na Figura 3: os pontos do gráfico de paridade alinharam-se sobre a reta 1:1 em toda a faixa medida, com desvios pequenos e sem tendência sistemática, indicando que o modelo representou adequadamente os três fluidos.

Figura 3 – Gráfico de paridade entre os volumes de filtrado experimentais e modelados.



Fonte: os autores (2026).

Nos instantes iniciais do ensaio, quando a contribuição da torta para a resistência global ainda era

reduzida, as diferenças reológicas exerceram maior influência sobre a taxa de filtração. À medida que os sólidos foram depositados sobre o meio filtrante, a torta passou a oferecer resistência crescente ao escoamento e sua estrutura tornou-se progressivamente mais relevante para o comportamento observado.

Volume de filtrado e propriedades da torta. Ao final dos 30 minutos, o fluido newtoniano (glicerina) acumulou o maior volume de filtrado, 50,3 mL, seguido pela goma xantana, com 33,6 mL, enquanto o BR CARB 10 apresentou o menor volume, 1,8 mL. A glicerina, embora apresente viscosidade constante e superior à viscosidade aparente da goma xantana na maior parte da faixa avaliada, originou a torta de menor resistência específica, o que resultou no maior volume filtrado. A goma xantana, de caráter pseudoplástico, filtrou um volume intermediário, e o BR CARB 10 filtrou um volume muito inferior, apresentando o maior controle global da perda de filtrado, exercendo uma função essencial de um fluido de perfuração real, que os fluidos-modelo não reproduziram integralmente.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros ajustados do modelo de filtração. A comparação entre os volumes filtrados e os parâmetros das tortas mostra que o comportamento dos sistemas não pode ser atribuído a uma única propriedade. A glicerina apresentou simultaneamente a menor resistência específica e a maior permeabilidade da torta, comportamento coerente com o maior volume de filtrado. A goma xantana, por outro lado, formou a torta de maior resistência específica e menor permeabilidade, mas ainda apresentou volume de filtrado muito superior ao BR CARB 10. O fluido comercial apresentou o menor volume filtrado sem produzir a torta de menor permeabilidade, evidenciando que o controle da perda de filtrado depende da combinação entre a resistência viscosa do fluido e a estrutura da torta formada (SHARMA et al., 2025; SORRENTINO et al., 2024).

A comparação com o BR CARB 10 reforça que fluidos com comportamento pseudoplástico não necessariamente apresentam respostas de filtração semelhantes. Embora tanto a goma xantana quanto o fluido comercial sejam adequadamente descritos pelo modelo de potência, os parâmetros reológicos e as características das tortas formadas são distintos. O BR CARB 10 apresenta maior consistência reológica e, simultaneamente, um controle de perda de filtrado muito superior ao observado para os fluidos-modelo. Esse resultado mostra que a resposta de filtração deve ser interpretada a partir da interação entre a reologia da fase fluida e a resistência oferecida pela torta, e não pela classificação reológica isoladamente.

Tabela 1 – Parâmetros ajustados do modelo de filtração.

Fluido	α (m·kg^{-1})	k_c (m²)	$R_{m,app}$ (m^{-1})	R^2
Glicerina	$6{,}68 \times 10^{10}$	$6{,}68 \times 10^{-15}$	$1{,}35 \times 10^{11}$	0,9997
Goma xantana	$6{,}69 \times 10^{12}$	$9{,}62 \times 10^{-17}$	$6{,}45 \times 10^{12}$	0,998
BR CARB 10	$2{,}85 \times 10^{12}$	$3{,}11 \times 10^{-16}$	$2{,}99 \times 10^{12}$	0,988

Fonte: os autores (2026).

Estrutura da torta. A Tabela 2 reúne o volume final de filtrado, a espessura e a porosidade das tortas. Embora a glicerina e a goma xantana tenham formado tortas mais espessas (2,42 e 2,49 mm) do que o BR CARB 10 (0,53 mm), foram esses fluidos que filtraram os maiores volumes, mostrando que a espessura da torta, isoladamente, não é um bom indicador da qualidade da filtração. Quanto à porosidade, a torta da glicerina foi a mais compacta (ε_c = 0,176) e a do BR CARB 10, a mais porosa (0,586). Essa porosidade, porém, não acompanha diretamente a permeabilidade, pois k_c foi obtida a partir de α e de ε_c (Equação 4). Assim, a maior permeabilidade da torta da glicerina decorre de sua baixa resistência específica, e não de uma porosidade elevada.

Tabela 2 – Volume final de filtrado e propriedades das tortas.

Fluido	V_f (mL)	h_c (mm)	ε_c
Glicerina	50,3	2,42	0,176
Goma xantana	33,6	2,49	0,428
BR CARB 10	1,8	0,53	0,586

Fonte: os autores (2026).

Ressalta-se, por fim, que, embora o modelo tenha descrito muito bem as curvas de filtração, observou-se correlação elevada entre os parâmetros ajustados α e $R_{m,app}$ em parte dos ensaios; assim, os valores individuais desses parâmetros devem ser interpretados com cautela, ainda que a qualidade do ajuste global seja excelente. Apesar dessa limitação, as tendências observadas entre os fluidos foram consistentes com as diferenças experimentais de volume filtrado e com as propriedades das tortas.

CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o comportamento da filtração estática resulta da interação entre as propriedades reológicas do fluido e a resistência imposta pela torta formada. A glicerina apresentou comportamento newtoniano e originou a torta mais permeável, resultando no maior volume de filtrado. A goma xantana apresentou comportamento pseudoplástico e formou a torta de maior resistência específica, embora

seu volume de filtrado tenha permanecido substancialmente superior ao do BR CARB 10. O fluido comercial apresentou o maior controle da perda de filtrado, evidenciando que a permeabilidade da torta, isoladamente, não determina o desempenho. A comparação com os fluidos-modelo permitiu distinguir as contribuições associadas à reologia daquelas relacionadas à estrutura da torta e mostrou a necessidade de considerar esses mecanismos de forma conjunta na análise da filtração de fluidos de perfuração. Nesse contexto, o emprego de fluidos-modelo pode contribuir para estudos posteriores de formulação e otimização de fluidos de perfuração, pois permite investigar a influência de cada mecanismo, que em formulações comerciais atua de forma simultânea. Essa distinção entre os mecanismos é particularmente útil no desenvolvimento e na qualificação de formulações comerciais, pois indica se o ajuste da perda de filtrado deve ser buscado na reologia da fase fluida ou no material particulado responsável pela torta, decisão que orienta a seleção de aditivos em aplicações industriais de perfuração.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras) pelo apoio e pelo fornecimento dos fluidos de perfuração, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelas bolsas concedidas, e à Faculdade de Engenharia Química e ao Laboratório de Processos de Separação da Universidade Federal de Uberlândia pela infraestrutura experimental utilizada neste trabalho.

NOMENCLATURA

A	área de filtração	m²
C	concentração de sólidos	kg·m⁻³
h_c	espessura da torta	m
k_c	permeabilidade da torta	m²
m	índice de consistência	Pa·sⁿ
m_p	massa do papel de filtro	kg
m_s	massa de sólidos	kg
m_{seca}	massa da torta seca	kg
n	índice de comportamento	–
q	velocidade superficial de filtração	m·s⁻¹
R_m	resistência do meio filtrante	m⁻¹
$R_{m,app}$	resistência inicial aparente	m⁻¹
t	tempo	s
V	volume de filtrado	m³
α	resistência específica da torta	m·kg⁻¹
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento	s⁻¹
ΔP	queda de pressão	Pa
ε_c	porosidade da torta	–
μ	viscosidade	Pa·s
μ_{ef}	viscosidade efetiva	Pa·s
ρ_{fil}	massa específica do filtrado	kg·m⁻³
ρ_s	massa específica do sólido	kg·m⁻³
τ	tensão de cisalhamento	Pa

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, G. M.; FAGUNDES, F. M.; DAMASCENO, J. J. R.; AROUCA, F. O. Estudo da filtração de fluidos de perfuração aquosos em função da concentração de sólidos e da temperatura. In: ENCONTRO NACIONAL DE CONSTRUÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO E GÁS (ENAHPE), 10., 2025, Campina Grande, PB. Anais [...]. Campina Grande, PB, 2025.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Fenômenos de transporte. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. Fluidos de perfuração e completação. 6. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

FARIAS, K. V.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C.; PEREIRA, E. Estudo da reologia e espessura do reboco de fluidos de perfuração: influência de dispersantes e umectante aniônicos. Cerâmica, v. 52, p. 307-314, 2006.

MACHADO, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MASSARANI, G. Fluidodinâmica em sistemas particulados. 2. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2002.

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. 341-348, 2012.

RYABTSEV, A. et al. Optimizing bridging material concentrations for efficient filter cake formation. In: AADE FLUIDS TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2022, Houston. Proceedings [...]. Houston: AADE, 2022.

SANTOS, N. B. C. Evaluation of fluid rheology and pore space characteristics in the inner and external cake formation in overbalanced drilling operations. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Química)

– Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.

SANTOS, N. B. C.; FAGUNDES, F. M.; AROUCA, F. O.; DAMASCENO, J. J. R. Escoamento de soluções pseudoplásticas em meios porosos a elevadas pressões. In: ENCONTRO NACIONAL DE CONSTRUÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO E GÁS (ENAHPE), 2019, Serra Negra, SP. Anais [...]. Serra Negra, SP, 2019.

SHARMA, G.; TANDON, A.; GURIA, C. An improved model for static filtration of water-based drilling fluids and determination of mud cake properties. Fuel, v. 393, 134882, 2025.

SORRENTINO, G.; GAJJAR, P.; WITHERS, P. J.; CHELLAPPAH, K.; BISCONTIN, G. Experimental investigation of filter cake deposition under cross-flow and static filtration conditions. Chemical Engineering Science, v. 283, 119417, 2024.

VRYZAS, Z.; KELESSIDIS, V. C. Nano-based drilling fluids: a review. Energies, v. 10, n. 4, 540, 2017.

MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA SEPARAÇÃO DE HIDROGÊNIO: MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL E APLICAÇÃO EM FIBRAS OCAS – UMA REVISÃO

[1]Anny K. B. Fernandes, [2]Miria H. M. Reis e [2]Sarah A. Altino
[1] Discente da 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: anny.fernandes@ufu.br

RESUMO. Esta revisão bibliográfica analisa o uso de membranas de óxido de grafeno (GO) na separação de hidrogênio em relação a gases leves. A pesquisa foi realizada na base *Web of Science Core Collection* (361 registros identificados e 16 artigos principais analisados). Os estudos demonstram que a separação é governada pela estrutura lamelar e pelas propriedades superficiais do GO. O ajuste do espaçamento interlamelar via *crosslinking*, funcionalização, incorporação de nanoestruturas e redução térmica é determinante para o peneiramento molecular de H_2 em relação a gases leves. Paralelamente, o uso de suportes porosos, sobretudo em fibras ocas, combina elevada área específica e sustentação mecânica. Conclui-se que a aplicação de modificações químico-estruturais no GO sobre fibras ocas representa o caminho mais promissor para o avanço no projeto dessas membranas.

Palavras-Chave: Permeação gasosa, seletividade, *crosslinking*, espaço interlamelar, separação.

INTRODUÇÃO

A separação e purificação de gases são etapas importantes em diferentes processos industriais, incluindo aplicações relacionadas à produção e ao processamento de hidrogênio. Nesse contexto, materiais à base de grafeno vêm sendo investigados para aplicações em adsorção, armazenamento e separação de gases, apresentando características que podem ser ajustadas de acordo com a aplicação, como propriedades superficiais, estrutura e funcionalização química (GADIPELLI; GUO, 2015).

Entre os materiais derivados do grafeno, o óxido de grafeno (GO) tem despertado interesse para a preparação de membranas de separação devido à sua estrutura bidimensional e à presença de grupos funcionais contendo oxigênio. Essas características possibilitam a formação de estruturas lamelares a partir do empilhamento das folhas de GO, permitindo o desenvolvimento de membranas com propriedades de transporte que podem ser modificadas de acordo com as características do material e das condições de preparação (JIAO; XU, 2015; SMRŽOVÁ *et al.*, 2023).

As membranas de GO têm sido estudadas para a separação de diferentes gases, incluindo sistemas contendo hidrogênio, dióxido de carbono, metano e nitrogênio. Estudos experimentais e de simulação indicam que as características estruturais e superficiais das membranas podem influenciar o transporte e a separação das moléculas, tornando o GO um material de interesse para o desenvolvimento de membranas destinadas à separação de gases (JIAO; XU, 2015; ZHENG *et al.,* 2017; YOO *et al.,* 2022).

A aplicação do GO em membranas para separação de hidrogênio tem recebido atenção devido à possibilidade de explorar diferenças nas propriedades das moléculas presentes nas misturas gasosas. Estudos têm investigado diferentes sistemas de separação envolvendo H_2, como H_2/CH_4, H_2/CO_2 e H_2/N_2, além de diferentes configurações e formas de preparação das membranas (ZHENG *et al.,* 2017; LI *et al.,* 2016; CHUAH *et al.*, 2020; GUO *et al.*, 2023). Paralelamente, diferentes estratégias de modificação das membranas de GO vêm sendo estudadas com o objetivo de ajustar suas propriedades e seu desempenho na separação de gases (WU *et al.*, 2017; CHENG *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2023).

Além das membranas de GO preparadas como filmes autossustentados ou sobre suportes planos, a utilização de suportes porosos e diferentes configurações de membranas tem sido investigada visando à obtenção de estruturas adequadas para aplicações de separação. Nesse contexto, estudos envolvendo GO depositado sobre suportes e membranas em diferentes configurações demonstram a expansão das possibilidades de aplicação desse material em processos de separação de gases (ZHANG *et al.*, 2023; CARRIO *et al.*, 2025).

A escolha específica do hidrogênio (H_2) como foco central justifica-se por sua relevância estratégica como um vetor de energia limpa e renovável, essencial

para processos industriais como a produção de amônia e a descarbonização global (ZHENG *et al.,* 2017; CHUAH *et al*., 2020). Do ponto de vista técnico, a literatura suporta a priorização deste gás devido à sua vantagem geométrica intrínseca; o H_2 possui o menor diâmetro cinético (aproximadamente 2,89 Å) entre os gases leves comuns, sendo significativamente menor que o CO_2 (3,3 Å), o N_2 (3,64 Å) e o CH_4 (3,8 Å) (GADIPELLI; GUO, 2015; JIAO; XU, 2015). Essa característica torna o H_2 o candidato ideal para o mecanismo de peneiramento molecular em membranas de GO, cujo espaçamento interlamelar (*d-spacing*) pode ser ajustado com precisão sub-nanométrica para permitir a passagem rápida da molécula menor enquanto bloqueia componentes indesejados (GUO *et al*., 2023; ZHANG *et al*., 2023). Assim, a exploração do sistema GO/H_2 oferece o potencial mais elevado para atingir seletividades excepcionais que superam os limites de Robeson das membranas poliméricas convencionais, consolidando esta rota como a fronteira para a purificação de hidrogênio de alta eficiência (ZHANG *et al*., 2023; SMRŽOVÁ *et al*., 2023).

Em virtude do avanço dos estudos sobre membranas de GO, a literatura apresenta diferentes abordagens quanto à preparação, modificação e configuração dessas membranas, bem como quanto aos sistemas gasosos avaliados. Dessa forma, torna-se relevante reunir e analisar os trabalhos disponíveis especificamente quanto à utilização do óxido de grafeno para a separação de hidrogênio em relação a outros gases leves. Diante desse contexto, o objetivo desta revisão bibliográfica foi analisar estudos sobre a utilização de membranas de óxido de grafeno na separação e seletividade de H_2 em relação a gases leves, reunindo informações sobre as diferentes abordagens empregadas e identificando as principais estratégias investigadas para o desenvolvimento dessas membranas.

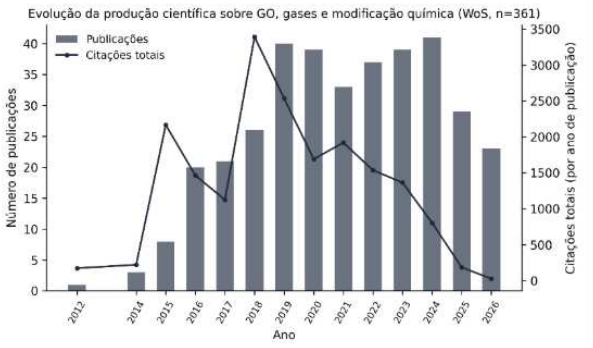
METODOLOGIA

A revisão bibliográfica foi realizada na *Web of Science Core Collection*, base de dados científica e de citações que reúne periódicos selecionados segundo critérios de qualidade e permite a recuperação e análise de publicações científicas. A busca foi realizada pelo campo Topic, utilizando o operador booleano *AND* para combinar três grupos de termos relacionados ao material, ao processo e à modificação das membranas: "*graphene oxide" OR "GO membrane"; "gas separation" OR "gas permea";* e *crosslink* OR "cross-link"* OR "functionali" OR "surface modification" OR "interlayer spacing*".

Sem restrição quanto ao ano de publicação, foram inicialmente identificados 361 registros. Após a análise dos títulos e resumos, considerando a pertinência ao objetivo da revisão, 34 artigos foram selecionados para leitura e análise detalhada. Desses, 16 artigos foram definidos como referências principais, por apresentarem maior aderência ao escopo da revisão, especialmente quanto à relação entre óxido de grafeno, separação de gases, permeação e seletividade de H_2, modificações estruturais ou químicas das membranas e aplicação sobre suportes porosos ou fibras ocas. Os demais artigos foram utilizados como literatura complementar para fundamentar aspectos específicos da discussão.

A distribuição temporal das publicações identificadas na busca bibliográfica é apresentada na Figura 1, permitindo visualizar a evolução da produção científica sobre membranas de óxido de grafeno aplicadas à separação de gases no período analisado.

Figura 1 - Evolução da produção científica sobre membranas de óxido de grafeno aplicadas à separação de gases (2012-2026).



Fonte: Autoras (2026).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da revisão foram organizados da seguinte forma: a estrutura e caracterização do óxido de grafeno, sua seletividade, estratégias para modificação das membranas por *crosslinking*, funcionalização e redução dos canais, e por fim, essas membranas acopladas em suportes e fibras ocas.

Óxido De Grafeno E Membranas De Separação

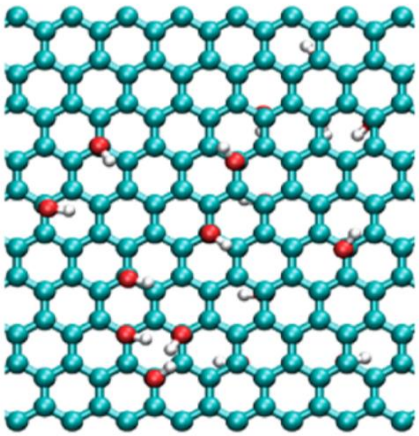
Estrutura e características do óxido de grafeno.
O óxido de grafeno (GO) é um material bidimensional derivado da oxidação do grafite, constituído por folhas de carbono que apresentam grupos funcionais contendo oxigênio em sua estrutura (Figura 2). A presença desses grupos confere ao material características químicas e superficiais distintas das do grafeno, influenciando propriedades como polaridade, hidrofilicidade e interação com diferentes espécies. Essas características, associadas à estrutura bidimensional do material, fazem do GO um material de interesse para a preparação de

membranas destinadas à separação de gases (GADIPELLI; GUO, 2015; SMRŽOVÁ *et al.*, 2023).

Segundo Jiao e Xu (2015 e Yoo *et al.* (2022), quando utilizado na preparação de membranas, o GO pode ser organizado na forma de estruturas lamelares constituídas pelo empilhamento de suas folhas. Essa organização resulta na formação de regiões entre folhas adjacentes, que fazem parte da estrutura da membrana e podem atuar como caminhos para o transporte molecular. Estudos experimentais e de simulação demonstram que as características dessas estruturas estão relacionadas ao comportamento de difusão de diferentes gases através das membranas de GO.

A estrutura bidimensional, a organização das folhas e as características químicas superficiais do GO, portanto, constituem aspectos fundamentais para compreender seu comportamento como material de membrana. A caracterização dessas propriedades permite relacionar a estrutura do material às características de transporte e ao desempenho observado na separação de gases. (JIAO; XU, 2015; GADIPELLI; GUO, 2015; SMRŽOVÁ *et al*., 2023).

Figura 2 – Estrutura do GO com grupos funcionais oxigenados nativos (hidroxila, epóxi, carboxila).



Fonte: Jiao e Xu (2015) (adaptado).

Transporte de gases e seletividade. O transporte molecular através de membranas de GO está relacionado às características dos canais formados pela organização das folhas. Jiao e Xu (2015) mostraram, por meio de simulações de dinâmica molecular, que gases como H_2, He, CH_4, N_2, O_2, CO e CO_2 apresentam comportamentos de difusão diferentes nas estruturas de grafeno funcionalizado. O estudo também identificou que tanto a estrutura dos canais quanto as interações entre os gases e o material influenciam o transporte (JIAO; XU, 2015).

Para a separação H_2/CH_4, Zheng *et al*. (2017) demonstraram por dinâmica molecular que o tamanho das moléculas e suas interações com as folhas de GO são fatores determinantes para a difusividade nas regiões interlamelares. Os autores também investigaram o efeito do espaçamento entre as folhas e do grau de oxidação do GO, mostrando que alterações nesses parâmetros modificam o desempenho de separação previsto para H_2 e CH_4 (ZHENG *et al*., 2017).

O efeito da estrutura dos canais também foi observado experimentalmente por Lee *et al*. (2020). As membranas estudadas apresentaram canais em escala de angstrom e permitiram avaliar a influência do tamanho do canal sobre o transporte de H_2 e CO_2. Os autores verificaram que o espaçamento interlamelar desempenhou papel primário no peneiramento molecular, enquanto o aumento da área grafítica associado ao tratamento térmico também contribuiu para a seletividade observada (LEE *et al*., 2020).

Além do transporte pelas regiões interlamelares, a presença de canais nanopóricos também pode contribuir para a permeação. Yoo *et al.* (2022) investigaram membranas de GO e GO reduzido contendo canais formados pelas bordas adjacentes das folhas. As membranas apresentaram comportamento de difusão de Knudsen, mas os fatores de separação para misturas envolvendo CO_2 superaram os valores teóricos de Knudsen em determinadas condições. Os autores associaram a baixa permeância de CO_2 à adsorção desse gás nas bordas das folhas, que pode bloquear os canais de difusão (YOO *et al.*, 2022).

Em conjunto, os estudos mostram que a separação de gases em membranas de GO resulta da interação entre diferentes características estruturais e químicas, e não de um único mecanismo de transporte. O tamanho e as propriedades das moléculas, a organização das folhas, as características dos canais e as interações entre o gás e o material podem atuar conjuntamente na determinação da permeação e da seletividade (JIAO; XU, 2015; ZHENG *et al*., 2017; LEE *et al.*, 2020; YOO *et al*., 2022).

Estratégias Para Modificação Das Membranas De GO

Controle de espaçamento e crosslinking. O controle do espaçamento interlamelar é uma das principais estratégias investigadas para modificar a capacidade de peneiramento das membranas de GO. A necessidade desse controle está relacionada ao fato de que alterações nas dimensões dos canais podem modificar a passagem de moléculas com diferentes tamanhos e propriedades de interação com as folhas (LEE *et al*., 2020; ZHENG *et al*., 2017).

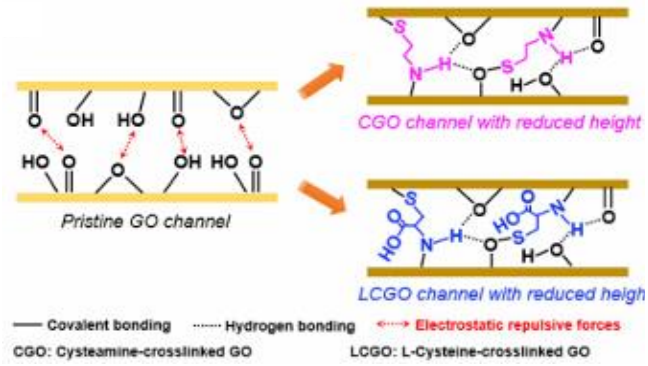
Li *et al.* (2016) utilizaram uma estratégia diferente ao incorporar estruturas metal-orgânicas entre folhas de rGO. A presença das estruturas MOF entre as folhas produziu uma arquitetura com nanocanais e permitiu controlar a estrutura interlamelar. A membrana ZIF-

8/rGO apresentou seletividade H_2/CO_2 de aproximadamente 26,4, enquanto outras combinações de MOF e rGO apresentaram seletividades superiores a 10,3 e diferentes níveis de permeabilidade.

Cheng *et al*. (2020) utilizaram cisteamina como agente de *crosslinking* para modificar os canais interlamelares do GO. Segundo os autores, forças repulsivas associadas aos grupos carboxila das folhas podem produzir uma altura interlamelar elevada, dificultando uma separação molecular precisa. A introdução de cisteamina, contendo grupos amino e tiol, possibilitou a reação com grupos contendo oxigênio presentes no GO e reduziu a altura interlamelar, favorecendo o peneiramento molecular.

A membrana de GO reticulada com cisteamina apresentou permeância de H_2 de 51,5 GPU e seletividade H_2/CO_2 de 21,3 nas condições avaliadas pelos autores. O estudo demonstrou, portanto, que a introdução de ligações covalentes entre componentes da estrutura do GO pode ser utilizada para modificar os canais de transporte e melhorar a separação H_2/CO_2 (Figura 3) (CHENG *et al*., 2020).

Figura 3 - Diagrama de evolução estrutural demonstrando a altura reduzida dos canais de CGO após a reação do GO com cisteamina ou L-cisteína.



Fonte: Cheng *et al.* (2020) (adaptado).

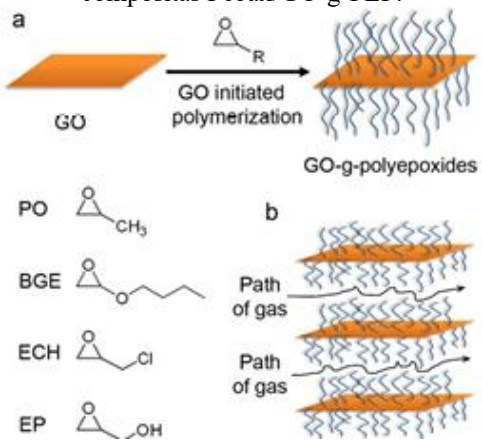
Outra estratégia foi estudada por Chuah *et al.* (2020), que introduziram cátions La^{3+} e Co^{2+} entre as folhas de GO. Os autores observaram que a intercalação dessas espécies modificou o espaçamento interlamelar e produziu membranas contínuas. Entre as membranas estudadas, a GO-La^{3+} apresentou o melhor desempenho de separação H_2/CO_2, comportamento associado ao aumento do espaçamento e à restrição da formação de defeitos na estrutura laminada (CHUAH *et al*., 2020).

Mais recentemente, Carrio *et al*. (2025) investigaram membranas autossustentáveis de GO reticuladas com óxidos e carbeto, incluindo Fe_2O_3, Al_2O_3, $CaSO_4$, Nb_2O_5 e SiC. Os agentes utilizados modificaram a estabilidade mecânica e as propriedades de transporte das membranas, enquanto as estruturas obtidas apresentaram espaçamentos interlamelares entre 0,8 e 1,2 nm. Embora o trabalho não tenha como foco principal a separação de H_2, os resultados demonstram a possibilidade de utilizar diferentes espécies inorgânicas para modificar a estrutura e a estabilidade de membranas de GO (CARRIO *et al*., 2025).

De modo geral, os estudos analisados mostram que o controle da estrutura interlamelar pode ser obtido por diferentes abordagens, incluindo a incorporação de espécies entre as folhas e a formação de ligações entre seus componentes. Embora essas estratégias possam alterar os caminhos de transporte e favorecer a separação molecular, os resultados também indicam que o desempenho depende da combinação entre espaçamento, composição química e presença de defeitos na estrutura. Assim, o controle do espaçamento deve ser considerado em conjunto com outras características da membrana para obter uma seletividade adequada (CHUAH *et al.*, 2020; CHENG *et al.*, 2020; CARRIO *et al*., 2025).

Funcionalização e incorporação de espécies. A funcionalização constitui outra estratégia para modificar as propriedades de transporte das membranas de GO. Wu *et al.* (2017) utilizaram polimerização iniciada na superfície das folhas para produzir GO funcionalizado com diferentes poliepóxidos (Figura 4a-b). Os materiais funcionalizados apresentaram aumento do espaçamento entre os planos basais do GO, além de alterações na dispersibilidade e na compatibilidade com a matriz Pebax.

Figura 4 - (a) Ilustração esquemática do enxerto de poliepóxidos em folhas de GO por meio de polimerização iniciada na superfície. (b) Trajetórias alongadas para gases que atravessam membranas compósitas Pebax/GO-g-PEP.



Fonte: Wu *et al.* (2017).

Neste mesmo estudo, a incorporação de GO funcionalizado com poli(2,3-epoxi-1-propanol) em membranas de Pebax produziu materiais com

propriedades de separação diferentes da matriz polimérica. Os autores atribuíram o desempenho à estrutura em camadas do GO funcionalizado, ao aumento do espaçamento entre os planos e à presença dos grupos funcionais das cadeias poliméricas (WU *et al.,* 2017).

A influência da funcionalização também foi investigada por Smržová *et al.* (2023), que compararam membranas preparadas a partir de diferentes tipos de GO: GO-1 (sintetizado sob oxidação forte a partir do grafite), GO-2 (obtido por oxidação branda a partir de grafeno esfoliado) e GO carboxilado (GO-COOH). Os autores observaram que a permeabilidade dos gases avaliados seguiu a ordem GO-2 > GO-1 > GO-COOH e concluíram que as propriedades de transporte dependiam tanto da organização das folhas quanto da funcionalização do material (SMRŽOVÁ *et al*., 2023).

Para a membrana GO-2, com espessura de 43 µm, os autores observaram comportamento de separação para o par H_2/CO_2 caracterizado por elevada permeabilidade de H_2 e elevada seletividade ideal H_2/CO_2. O resultado foi associado à morfologia desordenada das folhas de GO utilizada nessa membrana (SMRŽOVÁ *et al.,* 2023).

Guo *et al.* (2023) utilizaram derivados positivamente carregados de C_{60} para modificar a estrutura das membranas de GO. Os derivados de fulereno foram ligados eletrostaticamente às superfícies das folhas, produzindo membranas GO-C_{60}. As membranas apresentaram permeância de H_2 de 3370 GPU e seletividade H_2/CO_2 de 59, valor aproximadamente duas vezes superior ao obtido para a membrana plana de GO utilizada como referência no estudo.

Saini *et al.* (2025) investigaram membranas de matriz mista de óxido de grafeno e policarbonato (GO/PC) modificadas com nanopartículas de paládio. As membranas foram funcionalizadas por irradiação UV durante 48 h antes da incorporação do Pd, com o objetivo de favorecer a ligação das nanopartículas à superfície. Entre as formulações avaliadas, a membrana contendo 3% de GO apresentou seletividades H_2/CO_2 de 2,62 e H_2/N_2 de 2,91, com permeabilidade de H_2 de 59.315 Barrer. Entretanto, a deposição das nanopartículas de Pd reduziu o desempenho de separação, sendo esse comportamento associado pelos autores à formação de uma morfologia mais densa. O estudo evidencia que a funcionalização superficial e a incorporação de espécies metálicas podem modificar as propriedades de transporte, mas seus efeitos dependem das alterações estruturais produzidas na membrana (SAINI *et al.*, 2025).

Esses resultados demonstram que a introdução de espécies entre as folhas ou a modificação química de sua superfície pode alterar as características dos canais de transporte. Assim, a funcionalização pode ser considerada uma estratégia complementar ao *crosslinking* para investigar relações entre estrutura, química superficial e seletividade (WU *et al*., 2017; SMRŽOVÁ *et al*., 2023; GUO *et al.,* 2023).

<u>*Redução e criação de canais.*</u> A redução parcial do GO também pode ser utilizada para modificar a estrutura dos canais de transporte. Zhang *et al*. (2023) produziram uma membrana fina de GO utilizando um filtro de fibra de vidro como suporte e realizaram redução térmica parcial do material. Segundo os autores, o tratamento permitiu ajustar o espaçamento interlamelar e intensificar o efeito de peneiramento molecular para H_2 (ZHANG *et al.,* 2023).

A membrana desenvolvida por Zhang *et al.* (2023) apresentou permeância de H_2 de 783 ± 50 GPU e fator de separação H_2/CO_2 de 3636 ± 312. Os autores também relataram estabilidade durante 120 h de teste. Esses resultados demonstram que a combinação entre suporte poroso e controle do espaçamento por redução parcial pode produzir membranas com elevada capacidade de separação de hidrogênio.

Outra estratégia foi apresentada por Yang *et al*. (2023), que utilizaram irradiação com íons pesados para introduzir nanoporos no plano das membranas lamelares de GO. Os autores observaram aumento da permeância de H_2 e melhoria da propriedade de peneiramento molecular após a irradiação, relacionando o comportamento à criação de novos canais de transporte através da estrutura da membrana (YANG *et al.,* 2023).

A modificação das vias de transporte pode ocorrer tanto pela alteração da estrutura existente, como no caso da redução parcial, quanto pela criação de novos canais, como na irradiação com íons pesados. Entretanto, essas modificações precisam ser controladas para que o aumento da permeância não ocorra às custas da seletividade. Assim, o desempenho das membranas resulta do equilíbrio entre a criação ou ajuste dos caminhos de transporte e a capacidade de restringir a passagem das espécies menos desejadas (ZHANG *et al*., 2023; YANG *et al*., 2023; LEE *et al.*, 2020).

Membranas De GO Em Suportes E Fibras Ocas

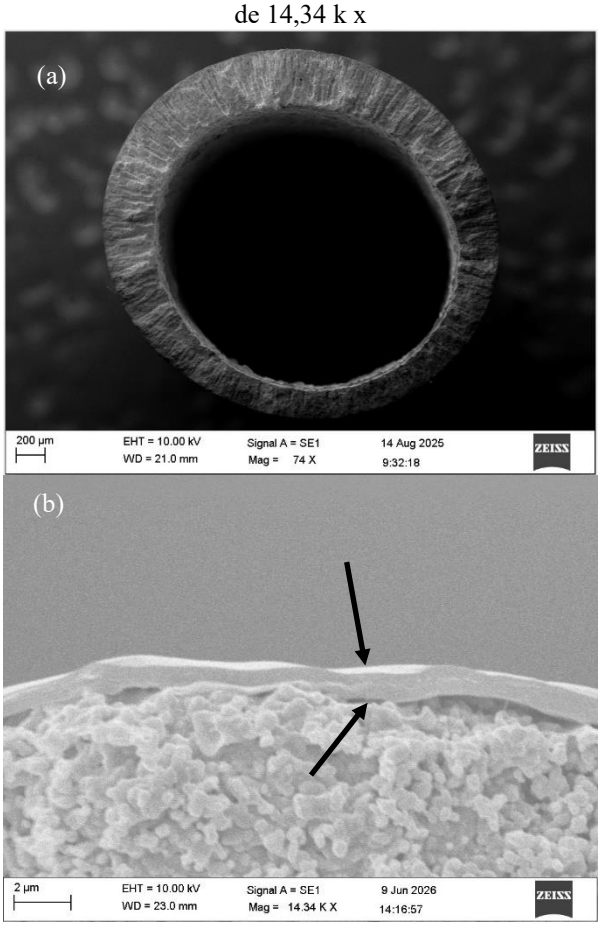
A utilização de suportes porosos permite produzir camadas seletivas mais finas e fornecer sustentação mecânica à membrana. Zhang *et al*. (2023) utilizaram um filtro de fibra de vidro como suporte para uma membrana fina de GO e demonstraram que a combinação entre o suporte altamente permeável e o ajuste estrutural do GO produziu elevado desempenho na separação de H_2/CO_2.

A utilização de suportes também pode ser importante para reduzir a resistência global ao transporte. No caso de membranas lamelares, a espessura da camada seletiva e a estrutura do suporte precisam ser consideradas conjuntamente, uma vez que a resistência ao transporte pode resultar tanto da própria camada de

GO quanto das regiões presentes abaixo dela (ZHANG *et al.*, 2023).

A configuração de fibra oca apresenta interesse adicional por permitir a deposição de uma camada seletiva sobre uma estrutura porosa com geometria tubular (Figura 5a-b). No conjunto de trabalhos selecionados para esta revisão, o estudo de Ascendino *et al.* (2024) apresenta uma aplicação diretamente relacionada a essa configuração, pois os autores depositaram uma camada fina de GO sobre fibras ocas assimétricas de Al_2O_3.

Figura 5- (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal de uma fibra oca com ampliação de 74 x. (b) Camada seletiva de óxido de grafeno na fibra oca através do MEV com ampliação de 14,34 k x



Fonte: Autoras (2026).

Neste trabalho, as fibras ocas revestidas com GO foram submetidas a tratamento térmico a 160 °C. Os autores observaram que o tratamento produziu uma membrana de GO parcialmente reduzida e promoveu redução do espaçamento entre as camadas. Como consequência, foram observados aumentos das seletividades H_2/CO_2 e H_2/N_2 (ASCENDINO *et al.*, 2024).

A importância desse trabalho para o desenvolvimento de membranas de GO em fibras ocas está relacionada à combinação de três elementos: uma camada seletiva de GO, um suporte de fibra oca e uma estratégia de modificação estrutural por tratamento térmico. Dessa forma, o estudo demonstra que alterações na estrutura do GO podem ser realizadas diretamente em uma configuração de fibra oca destinada à separação de hidrogênio (ASCENDINO *et al.*, 2024).

A utilização de suportes e, particularmente, de fibras ocas, amplia as possibilidades de aplicação das membranas de GO ao combinar uma camada seletiva fina com uma estrutura de sustentação. Os trabalhos analisados indicam que o desempenho dessas membranas depende não apenas das características do GO, mas também da interação entre a camada seletiva, o suporte e as modificações aplicadas ao material. Nesse sentido, a configuração do suporte constitui um aspecto complementar às estratégias de modificação estrutural e química discutidas anteriormente, sendo relevante para o desenvolvimento de membranas de GO destinadas à separação de hidrogênio (ZHANG *et al.*, 2023; ASCENDINO *et al.*, 2024).

Desafios E Perspectivas

Apesar dos avanços observados na utilização de membranas de óxido de grafeno (GO) para a separação de hidrogênio, a literatura aponta desafios relacionados às propriedades estruturais do material e às condições de aplicação. Um dos principais aspectos reside na necessidade de controlar rigorosamente a estrutura interlamelar e minimizar a formação de defeitos que possam comprometer a seletividade (JIAO; XU, 2015; YOO *et al.*, 2022). Embora o ajuste do espaçamento interlamelar por meio de *crosslinking*, intercalação e redução favoreça o peneiramento molecular, o desempenho de separação ainda é limitado pela relação entre permeabilidade e seletividade, visto que restrições excessivas ao transporte podem reduzir significativamente a permeance de H_2 (ZHENG *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2020).

Além do controle estrutural, a estabilidade das membranas sob diferentes condições operacionais constitui outro desafio importante. A presença de umidade, variações de temperatura ou misturas gasosas mais complexas pode alterar as interações entre as folhas e afetar a integridade da camada seletiva ao longo do tempo (CARRIO *et al.*, 2025). Assim, o comportamento do GO e dos agentes modificadores em condições mais próximas de processos reais precisa ser continuamente avaliado.

Como perspectiva para o desenvolvimento da área, destaca-se a investigação de estratégias de

modificação químico-estrutural aplicadas diretamente sobre suportes com geometria de fibra oca (ASCENDINO *et al.*, 2024). Essa abordagem permite combinar as vantagens de uma camada seletiva fina e modificada com a elevada área específica oferecida pelas fibras ocas. Trabalhos futuros que explorem a relação entre diferentes modificações (como *crosslinking* e funcionalização) e o desempenho de separação de H_2 nessa configuração podem contribuir para o entendimento dos mecanismos de transporte e para o avanço no projeto de membranas de GO (CHENG *et al.,* 2020; CHUAH *et al.*, 2020; ASCENDINO *et al.*, 2024).

CONCLUSÃO

A análise da literatura selecionada indica que o óxido de grafeno apresenta potencial para a preparação de membranas aplicadas à separação de hidrogênio em relação a gases leves. O comportamento de permeação e a seletividade das membranas de GO estão diretamente relacionados às suas características estruturais e superficiais, incluindo a organização lamelar, a presença de grupos funcionais e o espaçamento entre as folhas (GADIPELLI; GUO, 2015; JIAO; XU, 2015).

As estratégias de modificação analisadas, como o controle do espaçamento interlamelar, o *crosslinking*, a funcionalização superficial e a redução do material, demonstram ser caminhos viáveis para ajustar os canais de transporte e favorecer a separação de H_2 (WU *et al.*, 2017; CHENG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2023). Contudo, a eficiência dessas modificações depende do equilíbrio entre a restrição das moléculas de maior tamanho e a manutenção de caminhos adequados para a difusão do hidrogênio.

Por fim, a associação das camadas seletivas de GO com suportes porosos em configuração de fibra oca destaca-se como uma perspectiva relevante para ampliar as possibilidades de aplicação dessas membranas (ASCENDINO *et al.,* 2024). A continuidade dos estudos nessa configuração, avaliando diferentes estratégias de modificação estrutural e química, pode contribuir para o aprimoramento do desempenho e para o desenvolvimento de membranas de óxido de grafeno destinadas à purificação de hidrogênio.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à Royal Society (Reino Unido) pelo apoio financeiro concedido por meio do International Science Partnerships Fund (ISPF) – International Collaboration Awards, referência ICAO\R1\231010, no âmbito do projeto de colaboração com a University of Manchester.

Agradecem também à Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPP), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

ASCENDINO, Guilherme Guimarães; DIAS, Warlen Agnelo; REIS, Miria Hespanhol Miranda; HORI, Carla Eponina. 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. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.08.329.

CARRIO, Juan A. G.; TALLURI, Vssl Prasad; TOOLAHALLI, Swamy T.; ECHEVERRIGARAY, Sergio G.; CASTRO NETO, Antonio H. Cross-linked self-standing graphene oxide membranes: a pathway to scalable applications in separation technologies. Membranes, v. 15, n. 1, p. 31, 2025. DOI: 10.3390/membranes15010031.

CHENG, Long; GUAN, Kecheng; LIU, Gongping; JIN, Wanqin. Cysteamine-crosslinked graphene oxide membrane with enhanced hydrogen separation property. Journal of Membrane Science, v. 595, p. 117568, 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117568.

CHUAH, Chong Yang; NIE, Lina; LEE, Jong Min; BAE, Tae Hyun. The influence of cations intercalated in graphene oxide membranes in tuning H_2/CO_2 separation performance. Separation and Purification Technology, v. 246, p. 116933, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116933.

GADIPELLI, Srinivas; GUO, Z. X. Graphene-based materials: synthesis and gas sorption, storage and separation. Progress in Materials Science, v. 69, p. 1–60, 2015. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.10.004.

GUO, Qi; GHALEI, Behnam; QIN, Detao; MIZUTANI, Daizu; JOKO, Ikumi; AL-AZIZ, Habib; HIGASHINO, Tomohiro; ITO, Masateru M.; IMAHORI, Hiroshi; SIVANIAH, Easan. Graphene oxide-fullerene nanocomposite laminates for efficient hydrogen purification. Chemical Communications, v. 59, p. 10012–10015, 2023. DOI: 10.1039/D3CC02175K.

JIAO, Shuping; XU, Zhiping. Selective gas diffusion in graphene oxides membranes: a molecular dynamics

simulations study. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 7, n. 17, p. 9052–9059, 2015. DOI: 10.1021/am509048k.

LEE, Seung Eun; JANG, Jidon; KIM, Jongwoon; WOO, Ju Yeon; SEO, Seunghwan; JO, Sunghwan; KIM, Ji Weon; JEON, Eun Seok; JUNG, Yousung; HAN, Chang Soo. Tunable sieving of small gas molecules using horizontal graphene oxide membrane. Journal of Membrane Science, v. 610, p. 118178, 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118178.

LI, Wanbin; ZHANG, Yufan; SU, Pengcheng; XU, Zehai; ZHANG, Guoliang; SHEN, Chong; MENG, Qin. Metal–organic framework channelled graphene composite membranes for H_2/CO_2 separation. Journal of Materials Chemistry A, v. 4, p. 18747–18752, 2016. DOI: 10.1039/C6TA09362K.

SAINI, Nishel; SHARMA, Ankit; JOJI, Jeffy; PANDEY, Kamakshi; AWASTHI, Kamlendra. Effect of Pd nanoparticles decoration on graphene oxide @polycarbonate mixed matrix membranes for hydrogen separation. Materials Today Chemistry, v. 48, p. 102996, 2025. DOI: 10.1016/j.mtchem.2025.102996.

SMRŽOVÁ, Darina; SLUŠNÁ, Michaela Šrámová; PETER, Jakub; et al. The effects of formation and functionalization of graphene-based membranes on their gas and water vapor permeation properties. Heliyon, v. 9, n. 11, e21417, 2023. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e21417.

WU, Yu; JIA, Pan; XU, Linli; CHEN, Zhangyan; XIAO, Linhong; SUN, Jinhua; ZHANG, Jun; HUANG, Yong; BIELAWSKI, Christopher W.; GENG, Jianxin. Tuning the surface properties of graphene oxide by surface-initiated polymerization of epoxides: an efficient method for enhancing gas separation. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 9, n. 5, p. 4998–5005, 2017. DOI: 10.1021/acsami.6b14895.

YANG, Haonan; CHEN, Guining; CHENG, Long; et al. Manipulating gas transport channels in graphene oxide membrane with swift heavy ion irradiation. Separation and Purification Technology, v. 320, p. 124136, 2023. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124136.

YOO, Seung Yeon; ROH, Ji Soo; KIM, Juyoung; et al. Gas diffusion through nanoporous channels of graphene oxide and reduced graphene oxide membranes. ACS Applied Nano Materials, v. 5, n. 5, p. 7029–7035, 2022. DOI: 10.1021/acsanm.2c00974.

ZHANG, Xuan; WANG, Ningning; LIU, Tong; et al. Precisely tailored graphene oxide membranes on glass fiber supports for efficient hydrogen separation. Journal of Membrane Science, v. 675, p. 121529, 2023. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121529.

ZHENG, Haixia; ZHU, Lei; HE, Daliang; et al. Two-dimensional graphene oxide membrane for H_2/CH_4 separation: insights from molecular dynamics simulations. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, n. 52, p. 30653–30660, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.134.

OBTENÇÃO DE EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS DE COMPRESSIBILIDADE PARA SUSPENSÕES DE CARBONATO DE CÁLCIO A PARTIR DE ENSAIOS DE ADENSAMENTO CONFINADO

[1]Gabriel Vaz de Almeida, [1]Bianca do Carmo Souza, [2]Fábio de Oliveira Arouca, [2]Fran Sérgio Lobato, [2]João Jorge Ribeiro Damasceno e [2]Flávia Marques Fagundes

[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: gabriel.vaz@ufu.br

RESUMO. A formação de sedimentos compressíveis é crítica na indústria, causando falhas como aprisionamento em poços de petróleo. A otimização desses processos exige compreender a mecânica da torta sob compressão, mas os modelos atuais carecem de equações constitutivas precisas que relacionem pressão efetiva e concentração volumétrica durante a transição fluido-sólido. Visando suprir essa lacuna, ensaios de compressão confinada foram realizados em suspensões de carbonato de cálcio sob cargas crescentes usando uma prensa edométrica, monitorando-se a consolidação digitalmente. Os resultados evidenciaram uma relação não linear entre pressão e concentração, indicando um limite de empacotamento da matriz particulada. O ajuste dos dados definiu a concentração volumétrica crítica para o ganho de resistência estrutural. Tal abordagem resultou em uma nova modelagem constitutiva de alta aderência, minimizando extrapolações teóricas em simulações bifásicas.

Palavras-Chave: prensa edométrica, pressão nos sólidos, sedimento, concentração de sólidos.

INTRODUÇÃO

O dimensionamento e a otimização de operações unitárias de separação sólido-líquido, como a sedimentação e o espessamento, dependem intrinsecamente da compreensão do comportamento mecânico das suspensões (Damasceno, 1992). Essas operações são de vital importância para diversas frentes industriais, com notável destaque para o setor petrolífero. Durante a etapa de perfuração de poços, o controle rigoroso da fluidodinâmica é essencial, uma vez que a sedimentação indesejada e o adensamento de sólidos presentes nos fluidos de perfuração podem levar ao travamento de equipamentos de poço, causando interrupções operacionais graves.

Para prever a fluidodinâmica e a consolidação de materiais particulados em escala industrial, a modelagem matemática frequentemente recorre à Teoria das Misturas da Mecânica do Contínuo, a qual demanda a formulação de equações constitutivas específicas (Damasceno, 1992). Essas relações são fundamentais por correlacionarem as características estruturais locais, como a fração volumétrica de sólidos, com a pressão efetiva que atua sobre a matriz de partículas durante o processo de separação (Arouca, 2007).

A obtenção empírica dessas equações demanda considerações metodológicas importantes. Embora os ensaios de sedimentação em batelada sejam a base para o projeto de sedimentadores, o uso de provetas convencionais pode não refletir integralmente a influência da altura da coluna de suspensão na compressibilidade do sedimento, particularmente quando a concentração da lama é elevada (Damasceno, 1992). Para contornar limitações analíticas, métodos avançados e não destrutivos como a Técnica de Atenuação de Radiação Gama (TARG), têm sido aplicadas para monitorar a evolução do perfil de concentração de sólidos e a compressibilidade ao longo da deposição gravitacional natural (Santos *et al*., 2018; Oliveira Junior *et al*., 2022). Por outro lado, para lidar com materiais que formam tortas altamente compressíveis e simular condições mais extremas de compactação e soterramento, a utilização de células de compressão e filtração sob pressão atua como um recurso indispensável (Kinnarinen *et al*., 2015; OLIVEIRA JUNIOR et al., 2023). Nesses equipamentos, quantifica-se fisicamente a deformação da matriz, demonstrando que o aumento da pressão mecânica eleva expressivamente a resistência específica da torta (Bourcier *et al*., 2016). Essa dinâmica é especialmente complexa no caso do carbonato de cálcio, cujas propriedades físicas irregulares e alto atrito interpartículas dificultam a acomodação e o empacotamento, exigindo uma análise robusta devido à sua fenomenologia estrutural quando submetido a

variações de pressão (Santos *et al*., 2020).

Para descrever matematicamente essa compressão do sedimento, formulações baseadas em leis de potência, como o modelo de Arouca, têm se demonstrado ferramentas de elevada confiabilidade empírica e excelência prática para prever a resposta da matriz nas faixas usuais de operação industrial (Arouca, 2007). Com o intuito de complementar essa modelagem já bem-sucedida e expandir o entendimento físico das interações particuladas ao longo de toda a curva de compressão, outras equações podem ser avaliadas em conjunto, dado que a predição puramente teórica da filtração é complexa (Kinnarinen *et al*., 2015). O modelo proposto por Tiller e Leu (1980) se insere nesse cenário como uma ferramenta auxiliar e complementar, ajudando na interpretação estrutural do leito ao impor limites físicos consistentes, enriquecendo assim a análise fenomenológica da matriz sólida sem substituir a aplicabilidade das correlações de potência.

Nesse contexto, o objetivo central deste trabalho foi analisar experimentalmente a compressibilidade de suspensões aquosas de carbonato de cálcio através de ensaios em uma prensa de adensamento. Com os dados obtidos sobre a deformação do material sob carga, realizou-se uma investigação analítica para elaborar equações constitutivas. Dessa forma, os resultados encontrados visaram fornecer um embasamento mais consistente, favorecendo o estudo, a simulação e a melhoria dos processos de separação sólido-líquido.

METODOLOGIA

Material Particulado

O material particulado utilizado foi o Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$) de grau analítico, mineral com ampla aplicação como agente adensante e obturante em fluidos de perfuração (Moreira *et al*., 2012). Como a caracterização precisa das partículas é padrão para avaliar a resistência e filtração da torta, a distribuição granulométrica do pó foi medida por difração a laser (Mastersizer 2000). A massa específica real do sólido, determinada por picnometria, resultou em 2810 ± 6 kg/m^3.

A partir desse pó, formularam-se suspensões em água destilada nas concentrações volumétricas de 20%, 30% e 40% de sólidos, ensaiadas em triplicata. Imediatamente antes de serem inseridas na unidade de adensamento, as amostras foram mecanicamente misturadas para garantir a total homogeneização do sistema e evitar a sedimentação gravitacional prematura das partículas.

Unidade de Adensamento e Carregamento

Os ensaios de compressão confinada foram conduzidos em uma prensa edométrica mecânica com alavanca posterior tipo Bishop (Solotest, modelo 1.055.001), projetada com uma relação de amplificação de carga de 1:10. O sistema de braço interfixo do equipamento, identificado na Figura 1, garante a aplicação de tensões verticais constantes sobre o corpo de prova, isolando-o de atritos de rotação ou esforços transversais indesejados.

Figura 1 – Prensa de adensamento (1.055.001, Solotest).

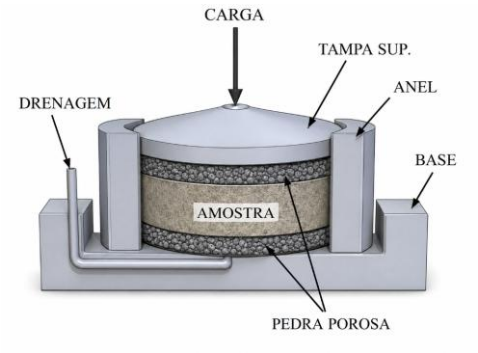


Fonte: elaborado pelos autores.

A suspensão foi alocada em uma célula cilíndrica acoplada à base da prensa, conforme visto na Figura 2, possuindo diâmetro interno de 0,0713 m, área de seção transversal de 0,003993 m² e volume útil de 0,1 L. Para assegurar o adensamento adequado do leito, a extremidade inferior da célula dispõe de uma pedra porosa. Esta foi previamente saturada com água destilada antes de cada ensaio, neutralizando a absorção capilar e garantindo que apenas a água intersticial expulsa pelo processo de consolidação mecânica fosse drenada.

A consolidação do material ocorreu por meio de carregamento escalonado. O cronograma de massas posicionadas no sistema de alavanca e as respectivas pressões nominais transmitidas à matriz sólida estão discriminados na Tabela 1.

Figura 2 – Célula de adensamento.



Fonte: elaborado pelos autores.

Tabela 1 – Relação das massas aplicadas na prensa mecânica e as respectivas pressões nominais de consolidação resultantes.

Massa Aplicada	Pressão Equivalente (kPa)
0,218 **(tampa da célula)**	0,545
0,718	12,815
1,218	25,095
2,218	49,654
4,218	98,773
8,218	197,011
16,218	393,487
32,218	786,439
48,218	1179,3904

Fonte: elaborado pelos autores.

Procedimento Experimental

Os testes práticos foram executados em um ambiente com temperatura controlada, assegurando a constância das propriedades físicas dos fluidos. A rotina experimental iniciou-se com a determinação da massa da célula de adensamento vazia e seca. Em seguida, a célula foi preenchida com a suspensão previamente homogeneizada e pesada novamente, antes da inserção da tampa superior. Após o acoplamento da tampa, realizou-se a purga inicial do fluido superficial excedente para garantir o contato perfeito entre a amostra e o sistema de drenagem. O conjunto devidamente fechado foi pesado mais uma vez e posicionado na prensa edométrica.

Em seguida, foi realizada a etapa de carregamento aplicando sequencialmente as massas padronizadas descritas na Tabela 1. Para cada incremento de tensão, respeitou-se um intervalo temporal contínuo de 10 minutos. Este período mostrou-se suficiente para garantir a dissipação da pressão neutra da água intersticial e assegurar que a taxa de deformação vertical do sedimento tendesse a zero, atingindo o critério de estabilização do leito. Concluído o ciclo completo de compressão sob a carga máxima estipulada, a célula foi descarregada, removida do equipamento e submetida a uma pesagem final.

A diferença de massa aferida nos intervalos de tempo, associada à área da seção transversal da célula e à massa específica real dos componentes, viabilizou a determinação precisa da variação absoluta da altura da amostra. Este balanço gravimétrico se fez necessário para a calibração dos dados brutos registrados eletronicamente pelo sensor de deslocamento do sistema. Como o instrumento afere apenas deslocamentos relativos do pistão durante a compressão, exigiu-se o conhecimento da altura exata do leito no início e no fim do ensaio como condições matemáticas para a conversão analítica dos dados.

A partir das alturas estabilizadas (h) registradas para cada nível de pressão efetiva aplicada (P_s), procedeu-se ao cálculo do volume total ocupado pela amostra e da respectiva fração volumétrica de sólidos (ε_s), cujas relações fundamentais foram definidas pelas Equações 1 e 2:

$$V_t = A_t h \tag{1}$$

$$\varepsilon_s = \frac{V_s}{V_t} \tag{2}$$

Os dados processados possibilitaram a construção das curvas de compressibilidade do material, correlacionando a fração volumétrica de sólidos com a respectiva pressão efetiva aplicada. Para descrever a mecânica da compressão da suspensão, esses perfis experimentais foram submetidos a regressão não linear de equações constitutivas ajustadas segundo o modelo empírico de potências de Arouca (2007) e o modelo físico-matemático de Tiller e Leu (1980).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Granulométrica do Material Particulado

A caracterização física prévia das partículas sólidas desempenha um papel fundamental na compreensão microscópica dos processos de compactação e na interpretação da resistência mecânica imposta pela torta de filtração. A partir da análise instrumental de difração a laser, foram extraídos os diâmetros de corte característicos da amostra de carbonato de cálcio, correspondentes aos percentis de 10%, 50% e 90% do volume acumulado de partículas, conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Diâmetros característicos da amostra de carbonato de cálcio.

Parâmetro	Valor (µm)
D_{10}	2,01
D_{50}	18,27
D_{90}	54,20

Fonte: elaborado pelos autores.

Para quantificar a amplitude e o grau de uniformidade dessa distribuição de tamanhos, utilizou-se o índice de dispersão granulométrica, denominado Span. Esse parâmetro correlaciona os diâmetros característicos para indicar quão estreita ou larga é a curva de distribuição, sendo definido matematicamente pela Equação 3:

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (3)$$

A aplicação dos diâmetros medidos na formulação resultou em um Span de 2,85. Esse valor numérico reflete uma distribuição de caráter acentuadamente polidisperso, evidenciando a coexistência de uma fração substancial de material particulado fino e de grânulos consideravelmente mais espessos. Do ponto de vista microestrutural e fluidodinâmico, essa forte heterogeneidade dimensional rege a dinâmica de empacotamento primário do leito poroso. Durante a formação da torta, as partículas de menor diâmetro tendem a percolar através do fluido e preencher os espaços intersticiais (vazios estruturais) gerados pelo arranjo das partículas de maior granulometria. Conforme estabelecido na literatura específica do setor petrolífero por Waldmann *et al.* (2009), essa exata assinatura granulométrica ratifica o amplo emprego deste mineral como agente obturante na indústria de perfuração, sendo geometricamente ideal para promover o selamento mecânico de reservatórios geológicos que apresentam faixas de permeabilidade variando entre 500 e 3000 mD.

Curvas de Compressibilidade e Modelagem Constitutiva

Modelagem empírica via lei de potência (Arouca, 2007) Inicialmente, os dados experimentais de compressão foram ajustados ao modelo de potência proposto por Arouca (2007). Esta formulação empírica correlaciona a fração volumétrica de sólidos consolidada na torta de filtração com a pressão efetiva, sendo estruturada conforme a Equação 4:

$$P_s = a\varepsilon_s^b \quad (4)$$

em que a (kPa) e b (adimensional) consistem nos parâmetros numéricos de ajuste. A regressão não linear dos perfis experimentais gerou os parâmetros e os respectivos coeficientes de determinação (R^2), demonstrados na Tabela 3

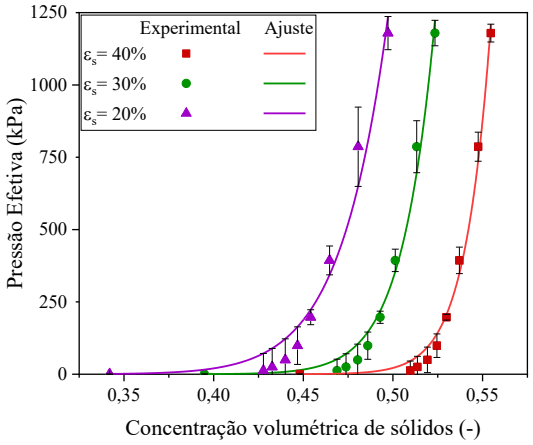
Tabela 3 – Parâmetros do modelo de potências de Arouca (2007).

Concentração Inicial (%v/v)	a (kPa)	b (-)	R^2
40%	$(1{,}0 \pm 1{,}5)10^{13}$	39 ± 3	0,9915
30%	$(1 \pm 2)10^{11}$	29 ± 2	0,9850
20%	$(7 \pm 9)10^{8}$	19 ± 2	0,9694

Fonte: elaborado pelos autores.

O perfil das curvas obtidas por este ajuste empírico pode ser visualizado na Figura 3.

Figura 3 – Curvas de Compressibilidade pelo ajuste de Arouca (2007).



Fonte: elaborado pelos autores.

Os resultados demonstram um aumento expressivo dos coeficientes a e b à medida que a concentração inicial da suspensão se eleva. O parâmetro b atua como um índice mecânico de rigidez da matriz porosa, ditando a taxa exponencial de variação da resistência do sedimento em relação à sua compactação (Arouca, 2007). Fenomenologicamente, esse comportamento corrobora a dinâmica de consolidação, onde suspensões com maiores concentrações iniciais formam redes mais complexas e apresentam processos de compressão mais lentos (Guo *et al.*, 2015). Sob o efeito do carregamento mecânico, ocorre a compressão intensificada das estruturas espaciais da matriz particulada, o que resulta em um aumento não linear da tensão efetiva resistente à medida que a compactação avança e os espaços vazios diminuem (Guo *et al.*, 2015).

Modelagem fenomenológica de Tiller e Leu (1980) Com o objetivo de complementar a descrição da lei de potências e expandir o rigor teórico da análise nos limites da curva de compressão, os mesmos dados experimentais foram submetidos ao ajuste fenomenológico de Tiller e Leu. A equação que rege este modelo é expressa pela Equação 5.

$$P_s = P_a \left[\left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{sc}} \right)^{1/\beta} - 1 \right] \quad (5)$$

Nesta equação, ε_{sc} representa a concentração volumétrica crítica de sólidos na condição limite de pressão nula ($P_s = 0$), P_a atua como a pressão característica associada à deformabilidade da estrutura, e β representa o índice de compressibilidade do material. O tratamento computacional não linear para este modelo gerou os parâmetros sumarizados na Tabela 4.

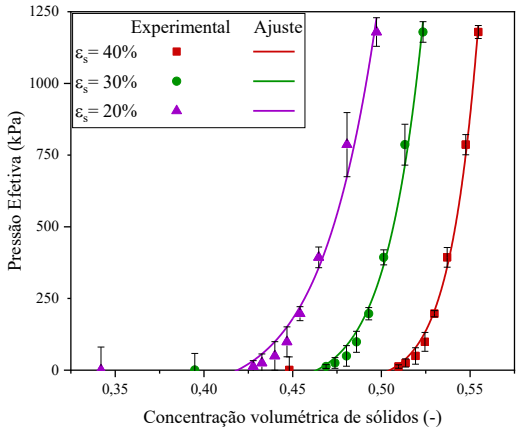
Tabela 4 – Parâmetros estruturais ajustados para o modelo de Tiller e Leu.

Concentração Inicial (%v/v)	ε_{sc} (−)	P_a (kPa)	β (−)	R^2
40%	0,50 ± 0,01	46 ± 26	0,0286 ± 0,0022	0,9947
30%	0,46 ± 0,01	58 ± 38	0,0394 ± 0,0041	0,9899
20%	0,42 ± 0,01	83 ± 61	0,0620 ± 0,0092	0,9783

Fonte: elaborado pelos autores.

O comportamento gráfico resultante desta segunda modelagem, demonstrando a aderência física do modelo aos dados experimentais, encontra-se ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Curva de Compressibilidade pelo ajuste de Tiller e Leu.



Fonte: elaborado pelos autores.

O gráfico ilustra que a pressão efetiva cresce de forma acentuada e não linear após um limite específico de compactação, com as curvas interceptando o eixo das abscissas em valores distintos de concentração volumétrica crítica (ε_{sc}). Esse intercepto demarca o momento em que as partículas sólidas, anteriormente dispersas no fluido, entram em contato contínuo e formam uma rede estrutural. Antes desse ponto, no regime de suspensão livre, a tensão é suportada integralmente pelo fluido e a pressão mecânica efetiva na matriz é nula ($P_s = 0$). Somente quando a concentração atinge o limiar de ε_{sc} é que a matriz sólida formada passa a oferecer resistência mecânica contra o carregamento, de modo que qualquer adensamento adicional ($\varepsilon_s > \varepsilon_{sc}$) exige a deformação dessa estrutura e reflete-se no aumento da pressão efetiva.

Comparação de Modelos A avaliação comparativa entre a lei de potências empírica (Arouca, 2007) e o modelo fenomenológico (Tiller e Leu, 1980) revela diferenças importantes tanto na estruturação matemática quanto na precisão estatística dos ajustes. O modelo de Arouca fundamenta-se em apenas dois parâmetros (a e b), o que lhe confere uma considerável simplicidade computacional. Por outro lado, a equação de Tiller e Leu opera com três incógnitas iterativas (P_a, β e ε_{sc}). A inclusão desse terceiro parâmetro fornece ao algoritmo de regressão não linear um grau de liberdade adicional, além de possuir uma ancoragem da curva em um limite físico real de empacotamento na origem (ε_{sc}), justifica o motivo pelo qual a equação de Tiller e Leu alcançou coeficientes de determinação (R^2) superiores aos do modelo de Arouca, conseguindo rastrear a curvatura exponencial de compressão com maior precisão.

Apesar das particularidades matemáticas de cada equação, um padrão notório e compartilhado por ambas as modelagens é a degradação progressiva da qualidade do ajuste, evidenciada pela queda do R^2, à medida que a concentração volumétrica inicial da suspensão diminui de 40% para 20%. Esse decréscimo reflete um fenômeno físico atrelado à heterogeneidade estrutural. Durante o processo de sedimentação, partículas sólidas com tamanhos distintos apresentam diferentes taxas de assentamento, o que resulta na formação de uma camada de sedimento depositada não uniforme (Guo *et al*., 2015; Bourcier *et al*., 2016). Em suspensões com diluição elevada, a distância inicial entre os sólidos é ampliada, conferindo às partículas liberdade espacial para decantar antes que a matriz sofra o travamento mecânico. Essa heterogeneidade morfológica, intensificada nas suspensões menos concentradas, introduz variações na resistência à compressão ao longo da torta, gerando instabilidades experimentais (Guo *et al*., 2015).

Influência do Mecanismo de Consolidação na

Compressibilidade do Sedimento

A determinação das curvas de compressibilidade do carbonato de cálcio apresenta diferenças fenomenológicas e operacionais quando se comparam os ensaios mecânicos de adensamento confinado com os testes de sedimentação gravitacional monitorados pela Técnica de Atenuação de Raios Gama. Sob uma perspectiva metodológica distinta, Santos *et al*. (2018) avaliaram a compressibilidade de carbonato de cálcio comercial incorporado como agente adensante em fluidos de perfuração sintéticos de base olefina, utilizando a sedimentação gravitacional monitorada por esta técnica, e ajustada pelo modelo de potências de Arouca (2007). Nesse regime o processo de consolidação é impulsionado unicamente pelo peso próprio das camadas sobrejacentes de sólidos (Santos *et al*., 2018), gerando pressões efetivas de contato restritas à escala de Pascal (Pa), o que representa ordens de grandeza muito inferiores às tensões obtidas no equipamento mecânico.

Essa discrepância na magnitude das forças atuantes altera o grau de empacotamento final das estruturas. A compactação puramente gravitacional relatada por Santos *et al*. (2018) para a suspensão aditivada com carbonato atingiu uma fração volumétrica limite reduzida. Em contrapartida, as elevadas pressões transmitidas mecanicamente pela prensa romperam a resistência inicial da rede de forma abrupta, promovendo rearranjos estruturais que permitiram atingir níveis de consolidação significativamente maiores. Apesar das disparidades nas magnitudes das forças aplicadas e nos graus de compactação final obtidos pelas diferentes metodologias, os referidos estudos convergem ao utilizar com sucesso o modelo de potência de Arouca para descrever as curvas de compressibilidade (Santos *et al*., 2018). Essas abordagens demonstram coerência física ao evidenciar que o aumento na concentração de sólidos da suspensão confere maior rigidez mecânica à rede porosa formada. No ensaio de adensamento mecânico confinado, essa característica manifesta-se no aumento do índice de rigidez do sedimento em misturas inicialmente mais densas; de forma análoga, Santos *et al*. (2018) verificaram que a suspensão espessada com o agente carbonato gera estruturas de sedimentos com menor compressibilidade e resistência de contato superior quando comparada à suspensão isenta do aditivo. Assim, as metodologias complementam-se, permitindo estimar as propriedades de compactação do material sob diferentes regimes operacionais industriais.

Similarmente, Oliveira Junior *et al.* (2023) evidenciaram a versatilidade dos modelos matemáticos frente à mudança do mecanismo de força ao submeterem suspensões de carbonato de cálcio a altas pressões. Os autores demonstraram que tanto a transferência de energia cinética do fluido para o sólido (em filtros HTHP) quanto a aplicação direta de carga mecânica (na prensa edométrica) resultam em curvas de compressibilidade que se ajustam com precisão ao modelo empírico de potências. Esse comportamento comprova que a parametrização constitutiva possui ampla validade física, atuando como uma ferramenta segura para o dimensionamento, quer a compressão seja de natureza puramente mecânica, gravitacional ou fluidodinâmica.

CONCLUSÃO

O presente estudo investigou o comportamento compressivo de suspensões de carbonato de cálcio sob diferentes concentrações iniciais (20%, 30% e 40% v/v) submetidas a ensaios de adensamento confinado em prensa edométrica. Os resultados evidenciaram que a concentração volumétrica inicial atua como um fator determinante na formação e na estruturação da matriz porosa. Constatou-se fenomenologicamente que suspensões inicialmente mais concentradas resultam na consolidação de redes estruturais consideravelmente mais rígidas e resistentes à deformação, exigindo tensões mecânicas mais elevadas para a contínua redução de seus índices de vazios e alcance do empacotamento máximo.

Em relação à modelagem constitutiva, ambas as equações de estado avaliadas demonstraram alta capacidade preditiva, embora apresentem particularidades matemáticas e físicas distintas. O modelo empírico de Arouca destacou-se pela praticidade na quantificação da rigidez da torta por meio do parâmetro b, o qual apresentou um crescimento expressivo em misturas mais densas. Por sua vez, a equação de Tiller e Leu proporcionou os melhores ajustes estatísticos globais (R^2), justificados pela incorporação do parâmetro crítico ε_{sc}, que traduz fisicamente o limiar exato de empacotamento em que a matriz passa a resistir mecanicamente ao esmagamento. Ademais, o estudo revelou que a leve degradação na precisão dos ajustes para a suspensão mais diluída (20% v/v) é um reflexo direto da heterogeneidade estrutural da torta, causada pela elevada liberdade espacial e consequente segregação dimensional das partículas antes do travamento mecânico definitivo do sedimento.

Ademais, a análise comparativa dos dados de adensamento mecânico com ensaios não confinados de sedimentação gravitacional (via TARG) ratificou a robustez da modelagem de potências frente a diferentes mecanismos de consolidação. Apesar das severas disparidades nas magnitudes das forças aplicadas e nos limites de compactação alcançados, contrastando a atuação de baixas pressões naturais com as intensas tensões mecânicas geradas na prensa, ambas as metodologias corroboram o princípio de que o aumento

no teor de sólidos consolida redes significativamente menos compressíveis.

Dessa forma, conclui-se que unir a praticidade da equação de Arouca com o sentido físico de Tiller e Leu gera uma análise muito mais completa da suspensão. Os parâmetros encontrados servem como uma base de dados empírica e confiável para projetar, simular e melhorar processos de separação sólido-líquido.

AGRADECIMENTOS

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

NOMENCLATURA

a	parâmetro de ajuste empírico do modelo de Arouca	[kPa]
A_t	área da seção transversal da célula de compressão	[m²]
b	parâmetro de ajuste do modelo de Arouca	[-]
D_{10}	diâmetro correspondente a 10% do volume acumulado de partículas	[m]
D_{50}	diâmetro correspondente a 50% do volume acumulado de partículas	[m]
D_{90}	diâmetro correspondente a 90% do volume acumulado de partículas	[m]
dZ	variação de altura do leito	[m]
h	altura da torta de filtração	[m]
m_s	massa de sólidos na amostra	[kg]
P_a	pressão característica de deformabilidade do modelo de Tiller e Leu	[kPa]
P_s	pressão efetiva mecânica	[kPa]
$Span$	índice de dispersão granulométrica	[-]
V_s	volume de sólidos na amostra	[m³]
V_t	volume total do leito consolidado	[m³]
β	índice de compressibilidade do modelo de Tiller e Leu	[-]
ε_s	fração volumétrica de sólidos	[-]
$\varepsilon_s c$	concentração volumétrica crítica de sólidos	[-]
ρ_s	massa específica real do sólido	[kg/m³]

REFERÊNCIAS

AROUCA, F. O. Uma contribuição ao estudo da sedimentação gravitacional em batelada. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

BOURCIER, D.; FÉRAUD, J. P.; COLSON, D.; MANDRICK, K.; ODE, D.; BRACKX, E.; PUEL, F. Influence of particle size and shape properties on cake resistance and compressibility during pressure filtration. Chemical Engineering Science, v. 144, p. 176-187, 2016.

DAMASCENO, J. J. R. Uma contribuição ao estudo do espessamento contínuo. 1992. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1992.

GUO, S.; ZHANG, F.; SONG, X.; WANG, B. Deposited sediment settlement and consolidation mechanisms. Water Science and Engineering, v. 8, n. 4, p. 335-344, 2015.

KINNARINEN, T.; TUUNILA, R.; HUHTANEN, M.; HÄKKINEN, A.; KEJIK, P.; SVERAK, T. Prediction of pressure filtration characteristics of CaCO3 suspensions ground in a vertical stirred media mill. Minerals Engineering, v. 83, p. 201-204, 2015.

MOREIRA, B. A.; SILVA, F. C. A.; SOUSA, L. S.; AROUCA, F. O.; DAMASCENO, J. J. R. Evaluation of constitutive equation for stress in solids in porous media composed of bridging agents used in drilling fluids. Materials Science Forum, v. 727-728, p. 1878-1883, 2012.

OLIVEIRA JUNIOR, H.; TEIXEIRA, L. I. A.; DAMASCENO, J. J. R.; AROUCA, F. O. Um estudo da compactação dos sólidos em baixas e altas pressões. In: XL CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS (ENEMP), 2022, Uberlândia. Anais. Uberlândia: MG, 2022.

OLIVEIRA JUNIOR, H.; ALVES, A. G. B.; FAGUNDES, F. M.; CHICOTE, M. F. L.; CUNHA, V. L.; AROUCA, F. O.; DAMASCENO, J. J. R. Obtenção de Equações Constitutivas para Pressão nos Sólidos em Sistemas Sólido-Líquidos Submetidos à Altas Pressões. In: IX ENCONTRO NACIONAL DE CONSTRUÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO E GÁS (ENAHPE), 2023, Matinhos. Anais. Matinhos: PR, 2023.

SANTOS, N. B. C.; FAGUNDES, F. M.; AROUCA, F. O.; DAMASCENO, J. J. R. Sedimentation of solids in drilling fluids used in oil well drilling operations. Journal of Petroleum Science and Engineering, v.162, p.137-142, 2018.

SANTOS, S. S. M.; MARCONDES, M. L.; JUSTO, J. F.; ASSALI, L. V. C. Calcium carbonate at high pressures and high temperatures: A first-principles investigation. Physics of the Earth and Planetary Interiors, v. 299, p. 106327, 2020.

TILLER, F. M.; LEU, W. F. Basic data fitting in filtration. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, v. 11, n. 1, p. 61-70, 1980.

WALDMANN, A. T. A.; ANDRADE, A. R.; MARTINS, A. L.; ARAGÃO, A. F. L.; PIRES, I. J.; LOMBA, R. F. T. Otimização de agentes obturantes para operações de perfuração. In: III ENCONTRO NACIONAL DE HIDRÁULICA DE POÇO DE PETRÓLEO E GÁS (ENAHPE), 2009, Campos do Jordão. Anais. Campos do Jordão: SP, 2009.

PREDIÇÃO DO DIÂMETRO DE CORTE DE HIDROCICLONES POR APRENDIZADO DE MÁQUINA A PARTIR DE PARÂMETROS GEOMÉTRICOS E DE DESEMPENHO

João Paulo Tavares de Alcântara[1], Rodrigo Carrilho da Cunha[2], Diogo Pimentel de Sá da Silva[2], Yanne Novais Kyriakidis[3], Luiz Gustavo Martins Vieira[3]

[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.

joao.dealcantara@ufu.br

RESUMO. O diâmetro de corte (d50) é um parâmetro fundamental na avaliação de hidrociclones, porém sua predição a partir de características geométricas é desafiadora devido à complexidade do escoamento e da classificação das partículas. Este trabalho avaliou estratégias de aprendizado de máquina para predizer o d50 de 64 configurações de hidrociclones da FEQUI/UFU, representadas por seis variáveis geométricas adimensionais. Foram comparados XGBoost Multi-Output, Ensemble XGBoost+KNN, modelagem em cascata XGBoost–Random Forest e Rede Neural Artificial do tipo MLP. Os modelos baseados na geometria apresentaram R^2 de teste de 0,7158 e 0,7918, respectivamente, enquanto a cascata apresentou 0,6837. A MLP, utilizando as características geométricas e os valores reais de Eficiência Total, Razão de Líquido e Número de Euler, apresentou o melhor desempenho, com R^2=0,9500. Os resultados indicam que a integração dessas informações, por meio da MLP, melhora a predição do d50 no domínio analisado.

Palavras-Chave: hidrodinâmica, inteligência computacional, classificação granulométrica, modelagem numérica, separação sólido-líquido.

INTRODUÇÃO

Os hidrociclones são equipamentos de separação centrífuga amplamente empregados nas indústrias química, petroquímica, mineral e biotecnológica, devido à elevada capacidade de processamento, simplicidade construtiva, versatilidade operacional e ausência de componentes móveis (Ullmann *et al.,* 2021; Zheng *et al.,* 2025). Seu funcionamento baseia-se na alimentação tangencial pressurizada de uma suspensão sólido-líquido, que gera um escoamento helicoidal caracterizado pela formação de vórtices externo descendente e interno ascendente, promovendo a classificação das partículas de acordo com suas propriedades e interação com o fluido (Kyriakidis, 2018).

O desempenho do hidrociclone é fortemente influenciado por sua geometria. Dimensões dos dutos de alimentação, overflow e underflow, comprimento do equipamento, ângulo da seção cônica e vortex finder alteram o escoamento e, consequentemente, a separação. Entre os principais indicadores de desempenho destacam-se a Eficiência Total (ET), a Razão de Líquido (RL), o Número de Euler (Eu) e o Diâmetro de Corte (d50), definido como o diâmetro de partícula correspondente a uma eficiência de classificação de 50% (Van Loggenberg *et al.,* 2016).

A relação entre geometria e desempenho pode ser investigada por abordagens experimentais, modelos matemáticos e simulações de Fluidodinâmica Computacional (CFD). As técnicas de CFD permitem analisar detalhadamente os campos de velocidade e pressão e os efeitos de alterações geométricas sobre o escoamento e a separação de partículas (Kuang *et al.,* 2012; Vakamalla *et al.,* 2017). Entretanto, o elevado custo computacional pode limitar sua aplicação em estudos que envolvem grande número de geometrias e avaliações.

Nesse contexto, técnicas de Aprendizado de Máquina têm sido empregadas para representar relações não lineares entre características geométricas e parâmetros de desempenho. Redes Neurais Artificiais e métodos baseados em ensembles apresentam potencial para aproximar relações complexas a partir de dados experimentais e numéricos, permitindo previsões com menor custo computacional em comparação às simulações individuais de CFD (Karimi *et al.,* 2010; Niknam e Habibian, 2015; Zheng *et al.,* 2025). Apesar disso, a predição do d50 a partir exclusivamente de características geométricas permanece desafiadora devido à interação entre o campo centrífugo, o arraste hidrodinâmico e a distribuição do escoamento no equipamento.

Na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU), estudos anteriores consolidaram um histórico de hidrociclonagem com diferentes geometrias e avaliações experimentais e numéricas, fornecendo uma base para investigar relações entre características geométricas, desempenho e modelos preditivos (Silva *et al.*, 2012; Kyriakidis, 2018; Gonçalves *et al.,* 2020; Ullmann *et al.,* 2021). Neste trabalho, foram utilizados os dados experimentais de bancada referentes a 64 configurações geométricas, com o objetivo de avaliar estratégias de aprendizado de máquina para a predição do d50 e investigar o efeito da incorporação de parâmetros geométricos e de desempenho. Foram comparadas abordagens baseadas em XGBoost, Ensemble híbrido XGBoost+KNN, modelagem em cascata e Rede Neural Artificial do tipo MLP, buscando identificar a estratégia com maior capacidade preditiva.

METODOLOGIA

Base de Dados e Parametrização

O estudo foi desenvolvido a partir do banco de dados e histórico de hidrociclonagem do Laboratório de Separação e Energias Renováveis (LASER/FEQUI/UFU), compilado por *Kyriakidis* (2018) e complementado por estudos posteriores do grupo de pesquisa. A base é constituída por 64 configurações geométricas distintas de hidrociclones de paredes maciças, incluindo as famílias clássicas Bradley, Rietema, Krebs e Demco, além de geometrias não convencionais desenvolvidas em estudos anteriores. Os dados utilizados neste trabalho foram obtidos experimentalmente em bancada para as 64 configurações geométricas, sob condições operacionais padronizadas, considerando queda de pressão de 177 kPa, concentração volumétrica de sólidos de 1,0% e massa específica verdadeira média das partículas de aproximadamente 2860 kg m^{-3}.

Para representar as geometrias de forma independente de escala, as dimensões foram expressas como relações adimensionais em relação ao diâmetro da seção cilíndrica (Dc), fixado em 30 mm. Foram utilizadas seis variáveis geométricas de entrada: razão entre os diâmetros do duto de alimentação e da seção cilíndrica (Di/Dc), razão entre os diâmetros do overflow e da seção cilíndrica (Do/Dc), razão entre o comprimento total e o diâmetro cilíndrico (L/Dc), ângulo da seção cônica (θ), razão entre o comprimento do vortex finder e a altura da seção cilíndrica (l/h) e razão entre os diâmetros do underflow e da seção cilíndrica (Du/Dc). Os intervalos considerados foram, respectivamente, 0,13–0,29; 0,16–0,35; 3,90–7,60; 9,0–20,0°; 0,0145–1,20; e 0,10–0,1667, definidos com base nas configurações presentes na base de dados utilizada.

Como variáveis de desempenho, foram considerados a Eficiência Total (ET), a Razão de Líquido (RL), o Número de Euler (Eu) e o Diâmetro de Corte (d_{50}). O d_{50} foi adotado como variável-alvo principal do estudo, enquanto ET, RL e Eu foram utilizados adicionalmente em uma das estratégias de modelagem para investigar o efeito da incorporação de informações de desempenho na capacidade preditiva.

Pré-processamento e Avaliação dos Modelos

Previamente à modelagem, os dados foram submetidos à transformação de potência de Yeo-Johnson, empregada para reduzir assimetrias nas distribuições e estabilizar a variância das variáveis, especialmente aquelas que apresentam valores nulos ou limites inferiores (Yeo e Johnson, 2000). Para avaliação da capacidade de generalização, foi empregada validação cruzada K-Fold com K=5, na qual a base foi dividida em cinco subconjuntos, utilizando-se quatro para treinamento e um para validação em cada iteração (Kohavi, 1995). Considerando o número reduzido de amostras, cada partição de validação apresentou aproximadamente 12–13 geometrias.

O desempenho preditivo foi avaliado principalmente pelo coeficiente de determinação (R^2) e pelo erro quadrático médio da raiz (RMSE), comparando-se os valores observados e estimados. Essas métricas são amplamente empregadas na avaliação de modelos de regressão, permitindo analisar, respectivamente, a proporção da variabilidade explicada pelo modelo e a magnitude dos erros de predição (Chicco *et al*., 2021; Chai e Draxler, 2014). Para a avaliação específica do modelo neural, a base foi dividida em 85% para treinamento e 15% para teste, utilizando-se random_state=16. As variáveis de entrada foram padronizadas por meio do algoritmo StandardScaler.

Estratégias de Aprendizado de Máquina

Foram avaliadas quatro estratégias com diferentes níveis de informação disponível para a predição do d_{50}. A primeira consistiu em um modelo XGBoost configurado para regressão Multi-Output, utilizando exclusivamente as seis variáveis geométricas para estimar simultaneamente ET, RL, Eu e d_{50}. Essa abordagem foi empregada como referência para avaliar a capacidade da geometria, isoladamente, de representar o desempenho do hidrociclone.

A segunda estratégia consistiu em um Ensemble híbrido formado por XGBoost e K-Nearest Neighbors (KNN), estruturado como um Voting Regressor ponderado para a predição direta do d_{50}. Assim como no

modelo anterior, foram utilizadas somente as seis relações geométricas adimensionais como entradas, sendo aplicada adicionalmente uma transformação logarítmica à variável-alvo. A combinação buscou associar a capacidade de representação não linear do XGBoost à sensibilidade do KNN às relações locais existentes no conjunto de dados.

Na terceira estratégia, foi implementada uma modelagem em cascata composta por dois estágios. Inicialmente, um modelo XGBoost foi utilizado para estimar ET, RL e Eu a partir das seis variáveis geométricas. Em seguida, as três respostas estimadas foram concatenadas às seis características geométricas, formando um vetor de nove entradas para um modelo Random Forest destinado à predição do d_{50}. Dessa forma, a abordagem avaliou se a incorporação de parâmetros de desempenho intermediários, ainda que obtidos por predição, poderia fornecer informações adicionais para a estimação do diâmetro de corte.

Por fim, foi desenvolvida uma Rede Neural Artificial baseada em um Perceptron de Múltiplas Camadas (MLPRegressor). Diferentemente da abordagem em cascata, o modelo recebeu diretamente as seis variáveis geométricas e os valores reais de ET, RL e Eu, totalizando nove variáveis de entrada, tendo o d_{50} como variável-alvo. A arquitetura foi composta por uma camada oculta com 64 neurônios e função de ativação ReLU. O treinamento utilizou o otimizador L-BFGS e regularização L2 com α=0,1 visando controlar a magnitude dos pesos e reduzir o risco de sobreajuste.

A comparação entre as estratégias permitiu avaliar, de forma progressiva, o efeito da utilização exclusiva das características geométricas, da combinação de algoritmos, da inclusão de parâmetros de desempenho preditos e, por fim, da incorporação de parâmetros de desempenho reais na estimação do d_{50}.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Predição a Partir Das Características Geométricas

A primeira etapa consistiu em avaliar a capacidade das características geométricas adimensionais de representar o desempenho dos hidrociclones. Para isso, o modelo XGBoost Multi-Output foi empregado utilizando exclusivamente as seis relações geométricas como entradas e estimando simultaneamente a Eficiência Total (ET), a Razão de Líquido (RL), o Número de Euler (Eu) e o Diâmetro de Corte (d_{50}). Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Desempenho preditivo do modelo XGBoost Multi-Output a partir das características geométricas.

Variável	R^2(Treino)	R^2(Teste)	RMSE (Teste/LOO)
ET (%)	0,9878	0,8804	4,160
RL (%)	0,9967	0,9414	3,152
Eu (-)	0,9956	0,9104	433,5
d_{50} (µm)	0,9574	0,7158	1,468

Fonte: Autores (2026).

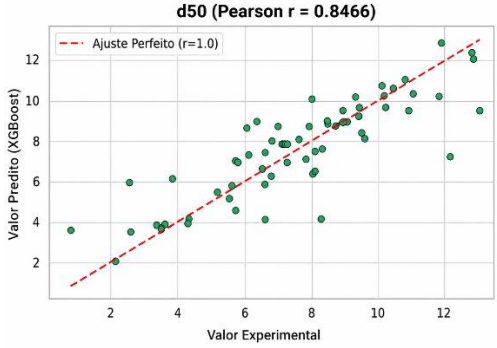
Os resultados evidenciam comportamentos distintos entre as variáveis de desempenho. O modelo apresentou maior capacidade preditiva para RL e Eu, com coeficientes de determinação no conjunto de teste iguais a 0,9414 e 0,9104, respectivamente. A ET também apresentou desempenho satisfatório, com R^2=0,8804. Esses resultados indicam que as características geométricas utilizadas possuem informação relevante para representar respostas macroscópicas do hidrociclone, especialmente aquelas relacionadas à partição das vazões e à perda de carga.

Em contraste, o d_{50} apresentou R^2=0,7158 no conjunto de teste, evidenciando maior dificuldade de predição. A diferença entre o comportamento do d_{50} e o das demais variáveis é relevante, pois indica que a classificação granulométrica não é determinada apenas pelas relações geométricas estáticas do equipamento. Embora a geometria controle a estrutura do escoamento, o diâmetro de corte resulta da interação entre as condições hidrodinâmicas e o movimento das partículas no interior do equipamento.

Esse comportamento pode ser interpretado considerando que ET, RL e Eu representam, em diferentes níveis, características globais do funcionamento do hidrociclone. A RL está diretamente associada à distribuição das vazões entre overflow e underflow, enquanto o Eu está relacionado à queda de pressão e às características globais do escoamento. Essas respostas podem apresentar relações relativamente diretas com dimensões como os diâmetros dos dutos e as proporções construtivas do equipamento, facilitando sua identificação por modelos baseados em árvores.

Em contraste, o d_{50} apresentou R^2=0,7158 no conjunto de teste, evidenciando maior dificuldade de predição. A diferença entre o comportamento do d50 e o das demais variáveis é relevante, pois indica que a classificação granulométrica não é determinada apenas pelas relações geométricas estáticas do equipamento. Embora a geometria controle a estrutura do escoamento, o diâmetro de corte resulta da interação entre as condições hidrodinâmicas e o movimento das partículas no interior do equipamento. A relação entre os valores reais e preditos pelo modelo é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Desempenho preditivo do modelo XGBoost Multi-Output na estimação do diâmetro de corte.



Fonte: Autores (2026).

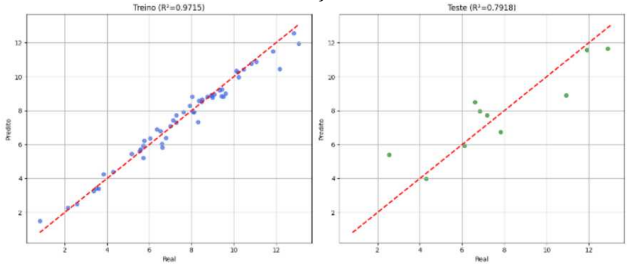
A dispersão observada entre os valores reais e preditos reforça essa limitação. Embora exista uma tendência geral de concordância entre as duas grandezas, os desvios aumentam em determinadas regiões do domínio, evidenciando que o modelo não consegue representar com a mesma precisão toda a variabilidade do d_{50}. Portanto, o resultado de R^2=0,7158 foi considerado uma referência para avaliar estratégias capazes de incorporar informações adicionais ou explorar relações não lineares de maneira mais eficiente.

Predição Direta Do d_{50} Por Ensemble Híbrido

A segunda estratégia teve como objetivo verificar se a combinação de diferentes algoritmos poderia melhorar a predição do d_{50} sem acrescentar novas variáveis de entrada. Foi empregado um Ensemble híbrido ponderado formado por XGBoost e K-Nearest Neighbors (KNN), associado a uma transformação logarítmica da variável-alvo.

O modelo apresentou R^2=0,7918 no conjunto de teste, superior ao valor de 0,7158 obtido pelo XGBoost Multi-Output. O coeficiente de determinação no treinamento foi de 0,9715 e o RMSE obtido para teste/LOO foi de 1,4283. A relação entre os valores reais e preditos pelo Ensemble é apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Desempenho preditivo do Ensemble híbrido XGBoost + KNN na estimação do diâmetro de corte.



Fonte: Autores (2026).

A melhoria demonstra que a estratégia de combinação de modelos proporcionou ganho de desempenho mesmo mantendo as mesmas seis variáveis geométricas como entradas. O XGBoost apresenta capacidade de identificar relações não lineares e interações entre as variáveis por meio de árvores de decisão, enquanto o KNN explora a proximidade entre observações no espaço de características. A combinação dessas abordagens pode, portanto, explorar simultaneamente relações globais e padrões locais presentes no banco de dados.

Apesar do ganho, o resultado ainda evidencia limitações. A dispersão dos pontos aumenta principalmente nas regiões extremas do conjunto de dados, indicando que o modelo possui maior dificuldade para representar observações que se afastam das regiões mais densamente povoadas no espaço geométrico. Assim, a melhoria proporcionada pelo Ensemble demonstra que a escolha do algoritmo é relevante, mas não elimina a limitação fundamental associada à quantidade e à natureza das informações utilizadas como entrada.

A análise realizada no modelo XGBoost também indicou forte concentração da importância relativa na razão (Do/Dc), responsável por mais de 60% da importância atribuída às características geométricas. Esse resultado sugere que o diâmetro relativo do overflow possui forte associação estatística com o d_{50} dentro da base analisada. Entretanto, essa importância deve ser interpretada como uma associação preditiva e não como uma relação causal isolada, uma vez que o desempenho do hidrociclone resulta da interação entre múltiplas dimensões geométricas e o campo fluidodinâmico.

Dessa forma, os resultados das duas primeiras estratégias indicam que a geometria contém informação relevante para a estimação do d_{50}, mas não parece representar integralmente os fenômenos envolvidos na classificação. A partir dessa constatação, investigou-se se a incorporação de parâmetros de desempenho poderia fornecer ao modelo informações adicionais sobre o estado hidrodinâmico do equipamento.

Influência Dos Parâmetros De Desempenho Na Modelagem Em Cascata

A terceira estratégia foi desenvolvida para verificar se a inclusão de parâmetros intermediários de desempenho poderia melhorar a predição do d_{50}. A abordagem foi estruturada em dois estágios. No primeiro, o XGBoost estimou ET, RL e Eu a partir das seis características geométricas. No segundo, essas três respostas preditas foram concatenadas às seis características geométricas originais, formando um vetor de nove atributos utilizado por um modelo Random

Forest para a estimação do diâmetro de corte.

Os resultados do primeiro estágio permaneceram satisfatórios, com R^2 de teste de 0,8760 para ET, 0,9376 para RL e 0,9084 para Eu. Entretanto, o segundo estágio apresentou R^2 para o d50 inferior aos valores obtidos pelas duas estratégias anteriores. Os resultados dos dois estágios da modelagem em cascata são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Desempenho preditivo da modelagem em cascata em dois estágios.

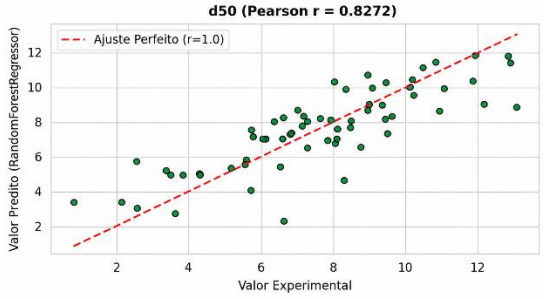
Variável	R^2(Treino)	R^2(Teste)	RMSE (Teste/LOO)
ET (%)	0,9874	0,8760	4,236
RL (%)	0,9967	0,9376	3,252
Eu (-)	0,9951	0,9084	438,2
d_{50} (µm)	0,9547	0,6837	1,548

Fonte: Autores (2026).

O resultado é particularmente importante porque a hipótese física que motivou a abordagem era consistente. O d_{50} está associado ao balanço entre a força centrífuga e o arraste hidrodinâmico atuantes sobre as partículas. Parâmetros como Eu e RL fornecem informações relacionadas às condições de escoamento, perda de carga e partição das vazões. Portanto, seria razoável esperar que a incorporação dessas variáveis aumentasse a capacidade de predição.

Entretanto, a forma como essas informações foram incorporadas é determinante. No modelo em cascata, ET, RL e Eu utilizados no segundo estágio não correspondiam aos valores experimentais da base de dados, mas às previsões produzidas pelo primeiro estágio. Consequentemente, essas variáveis carregavam os erros residuais e as incertezas associados à etapa anterior. Ao serem utilizadas como entradas do Random Forest, esses erros podem ter sido propagados para a predição final do d_{50}. A relação entre os valores reais e preditos pela modelagem em cascata é apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Desempenho preditivo da modelagem em cascata na estimação do diâmetro de corte.



Fonte: Autores (2026).

A diferença entre os coeficientes de determinação de treinamento e teste reforça essa interpretação. O modelo apresentou R^2=0,9547 no treinamento, mas apenas 0,6837 no teste, indicando perda considerável de capacidade de generalização. Esse comportamento é compatível com a ocorrência de sobreajuste, possivelmente favorecido pela utilização de variáveis intermediárias que continham artefatos e erros provenientes do primeiro estágio.

Assim, a simples inclusão de parâmetros de desempenho preditos não resultou em melhoria da predição. O resultado evidencia que adicionar variáveis ao modelo não é necessariamente suficiente: a qualidade da informação adicional e a forma como ela é obtida são fatores determinantes para o desempenho final.

Predição Do d_{50} Por Rede Neural Artificial

A quarta estratégia buscou superar simultaneamente as duas principais limitações observadas nas abordagens anteriores: a insuficiência das características geométricas isoladas e a propagação de erros da modelagem em cascata. Para isso, foi implementada uma Rede Neural Artificial baseada em um Perceptron de Múltiplas Camadas (MLPRegressor), utilizando diretamente as seis características geométricas e os valores reais de ET, RL e Eu como entradas.

Dessa forma, o modelo recebeu nove variáveis de entrada e teve o d50 como única variável-alvo. A rede foi configurada com uma camada oculta contendo 64 neurônios e função de ativação ReLU. O treinamento empregou o algoritmo L-BFGS e regularização L2 com α=0,1. Os dados foram divididos em 85% para treinamento e 15% para teste, com padronização prévia das variáveis por meio do StandardScaler. O desempenho da MLP é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Desempenho da Rede Neural Artificial na predição do d_{50}.

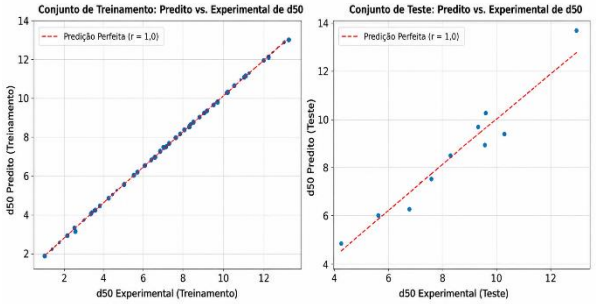
Modelo	Variável	R^2 (Treino)	R^2 (Teste)
MLPRegressor	**d_{50} (µm)**	0,9996	0,9500

Fonte: Autores (2026).

A MLP apresentou o melhor desempenho entre todas as estratégias avaliadas, alcançando R^2=0,9500 no conjunto de teste, enquanto o ajuste no treinamento atingiu R^2=0,9996. O resultado representa uma melhoria expressiva em relação aos modelos que utilizaram exclusivamente as características geométricas, cujo R^2 de teste variou entre 0,7158 e 0,7918. A relação entre os valores reais e preditos pela MLP é apresentada na Figura

4.

Figura 4 – Desempenho preditivo da Rede Neural Artificial na estimação do diâmetro de corte.



Fonte: Autores (2026).

A maior proximidade entre os valores reais e preditos observada para a MLP indica que a utilização conjunta das características geométricas e dos parâmetros reais de desempenho forneceu ao modelo uma representação mais completa das condições associadas à separação. O resultado é especialmente relevante quando comparado à modelagem em cascata, pois ambas as abordagens utilizam nove atributos, mas diferem fundamentalmente na qualidade das informações adicionais.

Na cascata, ET, RL e Eu são estimados e posteriormente utilizados como entradas. Na MLP, esses parâmetros são fornecidos em seus valores reais. Portanto, a diferença de desempenho entre R^2=0,6837 e R^2=0,9500 sugere que a disponibilidade de informações reais sobre o estado de desempenho do equipamento é mais relevante do que simplesmente aumentar o número de variáveis utilizadas.

Do ponto de vista físico, essa diferença pode ser interpretada pela relação entre os parâmetros de desempenho e o mecanismo de classificação. O Número de Euler está associado à perda de carga e, indiretamente, às características de velocidade e pressão do escoamento. A Razão de Líquido, por sua vez, representa a partição da vazão entre as correntes de overflow e underflow e está relacionada às condições do escoamento ascendente. Essas variáveis podem, portanto, fornecer informações sobre as condições hidrodinâmicas às quais as partículas estão efetivamente submetidas, informações que não são explicitamente descritas pelas seis relações geométricas.

A capacidade da MLP de representar relações não lineares também pode ter contribuído para o desempenho observado. A combinação de nove atributos permite que a rede estabeleça relações complexas entre geometria e estado de desempenho, enquanto a regularização L2 utilizada no treinamento busca limitar magnitudes excessivas dos pesos e reduzir o ajuste a particularidades do conjunto de treinamento.

Entretanto, o elevado R^2 não deve ser interpretado como evidência de que a rede neural reproduz explicitamente o mecanismo físico de separação. O modelo é essencialmente estatístico e sua capacidade foi avaliada por métricas de ajuste e generalização. Portanto, a interpretação mais adequada é que ET, RL e Eu contêm informação preditiva adicional para o d_{50}, e que a MLP foi capaz de explorar essa informação de maneira mais eficiente do que as estratégias avaliadas anteriormente.

Comparação Global Das Estratégias

A Tabela 4 consolida os resultados obtidos pelas quatro estratégias desenvolvidas especificamente para a predição do d_{50}.

Tabela 4 – Comparação das estratégias de aprendizado de máquina para a predição do d_{50}.

Estratégia	Algoritmo	R^2 (Treino)	R^2 (Teste)
1	XGBoost Multi-Output	0,9574	0,7158
2	XGBoost + KNN	0,9715	0,7918
3	XGBoost → Random Forest	0,9547	0,6837
4	MLP	0,9996	0,9500

Fonte: Autores (2026).

A comparação evidencia três aspectos principais. Primeiro, a utilização exclusiva da geometria permite obter uma predição razoável do d50, mas apresenta limitações, com R^2 de teste entre 0,7158 e 0,7918. Segundo, a inclusão de variáveis de desempenho estimadas não garante melhoria, como demonstrado pela redução para R^2=0,6837 na abordagem em cascata. Terceiro, a utilização dos parâmetros de desempenho reais em conjunto com as características geométricas proporcionou o maior ganho, resultando em R^2=0,9500.

O comportamento demonstra que o desempenho preditivo não depende apenas da complexidade do algoritmo. O Ensemble, por exemplo, melhorou a predição mantendo as entradas geométricas, mas seu desempenho permaneceu limitado. Da mesma forma, a cascata utilizou nove atributos, porém apresentou resultado inferior ao modelo geométrico simples. O melhor desempenho ocorreu somente quando as informações de desempenho reais foram incorporadas diretamente à arquitetura neural.

Essa comparação também evidencia que o d_{50} constitui uma variável mais complexa para predição do que respostas globais como Eu e RL. A geometria influencia o escoamento, mas o diâmetro de corte depende da interação entre o escoamento e as partículas,

de modo que informações relacionadas ao estado hidrodinâmico do equipamento podem ser necessárias para uma representação mais precisa.

Apesar do desempenho elevado da MLP, é necessário considerar as limitações do conjunto de dados. A base utilizada contém 64 geometrias, o que restringe a representatividade estatística de regiões do espaço geométrico pouco exploradas. Consequentemente, o R^2=0,9500 deve ser interpretado dentro do domínio geométrico e operacional representado pelos dados, não como evidência de generalização irrestrita para qualquer configuração de hidrociclone.

Além disso, a utilização de ET, RL e Eu reais como entradas estabelece uma limitação prática importante: para aplicar diretamente a MLP a uma nova geometria, esses parâmetros de desempenho precisam estar disponíveis. Portanto, o resultado obtido deve ser interpretado como evidência da relevância dessas variáveis para a predição do d_{50}, e não como demonstração de que a rede possa estimar autonomamente o diâmetro de corte para qualquer nova geometria a partir apenas de suas dimensões.

Dentro do domínio representado pela base analisada, os resultados demonstram que a integração entre características geométricas e parâmetros reais de desempenho proporcionou a maior capacidade preditiva para o diâmetro de corte. A MLP atingiu R^2=0,9500 no conjunto de teste, superando as demais estratégias avaliadas e indicando que a incorporação de informações associadas ao comportamento hidrodinâmico constitui uma abordagem promissora para a modelagem preditiva do d_{50} em hidrociclones.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram que a predição do diâmetro de corte d_{50} de hidrociclones apresenta maior complexidade quando realizada exclusivamente a partir de parâmetros geométricos. O modelo XGBoost Multi-Output, utilizando seis relações geométricas adimensionais, apresentou R^2=0,7158 no conjunto de teste para o d_{50}, evidenciando que a geometria fornece informação relevante, porém insuficiente para representar integralmente a resposta associada à classificação granulométrica.

A combinação de XGBoost e KNN proporcionou melhoria em relação à predição exclusivamente por XGBoost, elevando o R^2 de teste para 0,7918. Entretanto, a abordagem em cascata, na qual os parâmetros ET, RL e Eu foram inicialmente preditos e posteriormente utilizados como entradas para a estimação do d_{50}, apresentou desempenho inferior, com R^2=0,6837. Esse resultado evidencia que a incorporação de variáveis intermediárias estimadas pode introduzir propagação de erros e comprometer a capacidade de generalização do modelo.

O melhor desempenho foi obtido pela Rede Neural Artificial do tipo MLP, utilizando conjuntamente as seis características geométricas e os valores reais de ET, RL e Eu, alcançando R^2=0,9500 no conjunto de teste. Esse resultado indica que os parâmetros de desempenho contêm informações preditivas adicionais relevantes para a estimação do diâmetro de corte e que sua integração com as características geométricas permite representar de forma mais adequada as relações não lineares presentes no processo de separação.

Dessa forma, os resultados indicam que a qualidade e a natureza das informações fornecidas ao modelo são tão importantes quanto a escolha do algoritmo de aprendizado de máquina. A utilização de parâmetros de desempenho reais mostrou-se mais efetiva do que sua incorporação por meio de uma estrutura em cascata, evidenciando a importância de informações relacionadas ao estado hidrodinâmico do equipamento para a predição do d_{50}.

Apesar do desempenho obtido, a aplicação dos resultados deve ser interpretada dentro do domínio representado pela base de 64 geometrias. A disponibilidade de ET, RL e Eu como entradas também constitui uma limitação para a aplicação direta da MLP a novas geometrias. Assim, recomenda-se, em trabalhos futuros, a ampliação da base de dados, a inclusão de novas condições geométricas e operacionais e a realização de validação externa, visando avaliar a robustez e a capacidade de generalização do modelo. Nesse contexto, a abordagem desenvolvida constitui uma estratégia promissora para investigar e representar a relação entre características geométricas, desempenho hidrociclônico e diâmetro de corte.

NOMENCLATURA

Símbolos

α: Parâmetro de regularização L2;
d_{50}: Diâmetro de corte [µm];
D*c*: Diâmetro da seção cilíndrica [mm];
D_i: Diâmetro do duto de alimentação [mm];
D_o: Diâmetro do overflow [mm];
D_u: Diâmetro do underflow [mm];
E_u: Número de Euler [-];
h: Altura da seção cilíndrica [mm];
K: Número de partições no K-Fold;
L: Comprimento total do hidrociclone [mm];
l: Comprimento do vortex finder [mm];
R^2: Coeficiente de determinação;
θ: Ângulo da seção cônica [°].

Siglas e abreviações

CFD: Fluidodinâmica Computacional;
ET: Eficiência Total [%];
FEQUI: Faculdade de Engenharia Química;
KNN: K-Nearest Neighbors;
LASER: Laboratório de Separação e Energias Renováveis;
L-BFGS: Limited-memory Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno;
LOO: Leave-One-Out;
MLP: Multilayer Perceptron;
ReLU: Rectified Linear Unit;
RL: Razão de Líquido [%];
RMSE: Erro Quadrático Médio da Raiz;
UFU: Universidade Federal de Uberlândia;
XGBoost: Extreme Gradient Boosting.

REFERÊNCIAS

CHAI, T.; DRAXLER, R. R. Root mean square error (RMSE) or mean absolute error (MAE)? Arguments against avoiding RMSE in the literature. *Geoscientific Model Development*, v. 7, n. 3, p. 1247–1250, 2014. DOI: 10.5194/gmd-7-1247-2014.

CHICCO, D.; WARRENS, M. J.; JURMAN, G. The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE, MAE, MAPE, MSE and RMSE in regression analysis evaluation. *PeerJ Computer Science*, v. 7, p. e623, 2021. DOI: 10.7717/peerj-cs.623.

GONÇALVES, S. M.; KYRIAKIDIS, Y. N.; ULLMANN, G.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Design of an optimized hydrocyclone for high efficiency and low energy consumption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 37, p. 16437–16449, 2020. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c02871.

KARIMI, M.; DEHGHANI, A.; NEZAMALHOSSEINI, A.; TALEBI, S. Prediction of hydrocyclone performance using artificial neural networks. *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, v. 110, n. 5, p. 207–212, 2010.

KOHAVI, R. A study of cross-validation and bootstrap for accuracy estimation and model selection. In: *Proceedings of the 14th International Joint Conference on Artificial Intelligence (IJCAI)*. Montreal: Morgan Kaufmann, 1995. p. 1137–1145.

KUANG, S. B.; CHU, K. W.; YU, A. B.; VINCE, A. Numerical study of liquid–gas–solid flow in classifying hydrocyclones: Effect of feed solids concentration. *Minerals Engineering*, v. 31, p. 17–31, 2012.

KYRIAKIDIS, Y. N. *Otimização geométrica de hidrociclones a partir de um histórico em hidrociclonagem na FEQUI/UFU*. 2018. 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

NIKNAM, P. H.; HABIBIAN, M. J. Experimental study and parallel neural network modeling of hydrocyclones for efficiency prediction. *Chemical Engineering Communications*, v. 202, n. 12, p. 1586–1590, 2015. DOI: 10.1080/00986445.2014.962692.

SILVA, D. O.; VIEIRA, L. G. M.; LOBATO, F. S.; BARROZO, M. A. S. Optimization of the design and performance of hydrocyclones by Differential Evolution technique. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 61, p. 1–7, 2012. DOI: 10.1016/j.cep.2012.07.002.

ULLMANN, G.; GONÇALVES, S. M.; KYRIAKIDIS, Y. N.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Optimization study of thickener hydrocyclones. *Minerals Engineering*, v. 170, p. 107066, 2021. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107066.

VAKAMALLA, T. R.; KORUPROLU, V. B. R.; ARUGONDA, R.; MANGADODDY, N. Development of novel hydrocyclone designs for improved fines classification using multiphase CFD model. *Separation and Purification Technology*, v. 175, p. 481–497, 2017. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.10.026.

VAN LOGGENBERG, S.; VAN SCHOOR, G.; UREN, K. R.; VAN DER MERWE, A. F. Hydrocyclone cut-size estimation using artificial neural networks. *IFAC-PapersOnLine*, v. 49, n. 7, p. 996–1001, 2016. DOI: 10.1016/j.ifacol.2016.07.332.

YEO, I.-K.; JOHNSON, R. A. A new family of power transformations to improve normality or symmetry. *Biometrika*, v. 87, n. 4, p. 954–959, 2000.

ZHENG, Y.; WANG, J.-G.; WANG, H.-L.; SUN, M.-C.; LIU, X.-Y. Parametric design of curved hydrocyclone and its optimization based on artificial neural networks prediction. *Separation and Purification Technology*, v. 353, p. 128445, 2025.

XXVII JORNADA EM ENGENHARIA QUÍMICA
Universidade Federal de Uberlândia
21 a 26 de setembro de 2026
VII SEMANA DA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SEDIMENTAÇÃO DE BARITINA EM SUSPENSÕES POLIMÉRICAS MONITORADA POR ATENUAÇÃO DE RAIOS GAMA COM FONTE DE CÉSIO-137 DE BAIXA ATIVIDADE

[1]Thiago Royer Leão, [2]Flávia Marques Fagundes, [3]Fran Sérgio Lobato, [3]Fábio de Oliveira Arouca e [3]João Jorge Ribeiro Damasceno

[1] *Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química*
[2] *Pesquisadora de Pós-Doutorado da Faculdade de Engenharia Química da UFU*
[3] *Professores 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: thiago.leao@ufu.br

RESUMO. A sedimentação da baritina em fluidos de perfuração compromete o controle da pressão no poço, e a opacidade do meio impede seu acompanhamento visual. Aplicou-se a Técnica de Atenuação de Raios Gama (TARG), com fonte de Césio-137 de baixa atividade (370 kBq), ao levantamento de perfis de concentração em suspensões de $BaSO_4$ P.A., material-modelo da baritina, a 10%, 20% e 30% (v/v) em solução de goma xantana, após 42 dias de repouso. O pico do Césio-137 permaneceu identificável e com posição estável em toda a coluna, com incerteza de 0,024 a 0,050 (v/v). A TARG confirmou as frentes de clarificação vistas em fotografia a 20% e 30% e, na de 10%, sem camada translúcida, revelou o leito e o gradiente não detectáveis por inspeção visual. A camada translúcida cresceu com a concentração inicial, ao contrário do retardo usualmente associado ao aumento do teor de sólidos, e o empacotamento junto à base, de 0,49 $\pm$ 0,05 (v/v), pouco dependeu da concentração inicial na faixa investigada.

Palavras-Chave: barite sag, goma xantana, empacotamento, fluidos de perfuração, ensaio não invasivo.

INTRODUÇÃO

Os fluidos de perfuração exercem simultaneamente diversas funções em um poço de petróleo: transportam à superfície os cascalhos gerados pela broca, resfriam e lubrificam a coluna, contribuem para a estabilidade das paredes e, sobretudo, controlam a pressão em seu interior (Rocha *et al.*, 2020; Lobato *et al.*, 2026). Esse controle deve manter a pressão dentro de uma faixa segura, delimitada pelas pressões de poros e de fratura da formação rochosa (Caenn *et al.*, 2017). Para ajustar a massa específica do fluido a essa exigência, adiciona-se um sólido de elevada massa específica. A baritina ($BaSO_4$) é o adensante mais empregado, por ser quimicamente inerte, pouco abrasiva e capaz de elevar a massa específica do fluido ao nível requerido pela pressão hidrostática de projeto (Luz e Baltar, 2008). A norma API 13A especifica dois graus para esse material, com massas específicas mínimas de 4100 e 4200 kg/m^3 (API, 2022).

Esse sólido, contudo, não permanece distribuído de forma estável no fluido. Sempre que a circulação é interrompida, em manobras, perfilagens ou paradas não programadas, as partículas de baritina sedimentam por ação da gravidade, fenômeno conhecido como *barite sag*. A ele se associa um conjunto de problemas operacionais documentados em campo, tais como a perda de circulação, a dificuldade de controle do poço, as falhas de cimentação e a prisão da coluna (Caenn e Chillingar, 1996), além do acúmulo de sólidos no fundo do poço e nos equipamentos, que acelera o desgaste e eleva os riscos de segurança (Lobato *et al.*, 2026). A sedimentação dos adensantes é hoje reconhecida como um dos desafios centrais da perfuração, da completação e da produção (Rocha *et al.*, 2020).

A prevenção do *barite sag* exige compreender como a suspensão sedimenta, e o estudo experimental do fenômeno encontra uma limitação fundamental: o fluido é opaco. Métodos baseados no acompanhamento visual da interface não fornecem informação sobre a distribuição interna dos sólidos, e a amostragem por sondas perturba justamente a estrutura que se pretende medir; daí a necessidade, reconhecida na literatura recente, de técnicas não invasivas capazes de medir frações volumétricas sem alterar as condições de operação (Schimicoscki *et al.*, 2025). Soma-se a isso o fato de que aditivos viscosificantes pseudoplásticos, como a goma xantana, alteram a

dinâmica da separação de modo não trivial: aceleram a formação inicial do sedimento, por favorecerem a aglomeração das partículas, e retardam sua compactação final (Moreira, 2014; Moreira *et al.*, 2017). A própria concentração de sólidos atua sobre a estabilidade, reduzindo a velocidade de queda (Santos *et al.*, 2018). O fenômeno é assim deslocado para escalas de tempo longas, com ensaios de referência que acompanham a coluna por até um ano (Rocha *et al.*, 2020; Lobato *et al.*, 2026), o que exige um método capaz de monitorá-la por semanas sem interferir nela.

É nesse contexto que se insere a Técnica de Atenuação de Raios Gama (TARG), que determina a concentração de sólidos em cada altura sem contato com a amostra (Gardner e Ely Jr., 1967): um feixe estreito atravessa a suspensão e é parcialmente absorvido pelo material presente no caminho, de modo que quanto maior a quantidade de sólidos, maior a atenuação. Por ser um método diferencial, dispensa o acompanhamento visual das fronteiras entre as zonas de sedimentação e não altera a estabilidade nem a configuração do meio (Rocha *et al.*, 2020; Schimicoscki *et al.*, 2025). A técnica tem uso consolidado na obtenção de equações constitutivas para espessamento e filtração (Damasceno, 1992; Arouca, 2003), no estudo da sedimentação em batelada (Arouca, 2007) e na avaliação da estabilidade de fluidos de perfuração reais (Fagundes *et al.*, 2019; Rocha *et al.*, 2020; Lobato *et al.*, 2026). Nessas aplicações, entretanto, a fonte empregada é quase invariavelmente o Amerício-241, cujo fotopico de 60 keV (Schimicoscki *et al.*, 2025) restringe a penetração em meios fortemente adensados. Aplicada à baritina, a técnica exige fótons de energia elevada, de modo que o mecanismo dominante de interação seja o espalhamento Compton, dependente da densidade eletrônica e praticamente independente do número atômico, condição atendida pelo Césio-137, que emite raios gama de 662 keV (Knoll, 2010).

Definida a energia, resta uma decisão de projeto de natureza prática: a atividade da fonte. Atividades elevadas produzem medidas rápidas, mas impõem exigências de blindagem, transporte, licenciamento e proteção radiológica que restringem o uso rotineiro em laboratório. Uma fonte de baixa atividade inverte esse compromisso, simplificando a operação ao custo de tempos de contagem maiores, desde que a estatística de contagem remanescente ainda sustente a medida. Foi essa a hipótese examinada por Leão (2025), que estabeleceu as condições operacionais de um sistema TARG com fonte de Césio-137 de 10 μCi (370 kBq) e detector de NaI(Tl) acoplado a módulo digiBASE, e validou o arranjo em uma suspensão de $BaSO_4$ a 30% (v/v).

Aquela validação, entretanto, foi conduzida em uma única concentração e em uma coluna já inteiramente sedimentada, condição em que a estrutura interna é simples. Permanece em aberto se a configuração se sustenta quando dela se exige uma varredura completa da coluna, em concentrações distintas e após repouso prolongado, situação em que coexistem líquido clarificado, região de transição e sedimento compactado. Responder a essa questão é o objetivo deste trabalho, que verifica se a configuração de baixa atividade proposta por Leão (2025) mantém integridade espectral e estatística de contagem adequadas ao longo de toda a coluna; obtém os perfis de concentração volumétrica de sólidos, com incerteza propagada ponto a ponto, para suspensões de $BaSO_4$ P.A., material-modelo da baritina, a 10%, 20% e 30% (v/v), mantidas em repouso por 42 dias; confronta esses perfis com a observação visual das provetas; e discute a influência da concentração inicial sobre a estrutura final da coluna e sobre o empacotamento do leito.

METODOLOGIA

Materiais e Preparo das Suspensões

Como sólido adensante, utilizou-se sulfato de bário de grau analítico ($BaSO_4$ P.A.; Dinâmica Química Contemporânea Ltda., Brasil; CAS 7727-43-7; massa molar de 233,39 g/mol), empregado como material-modelo da baritina usada nos fluidos de perfuração. Sua massa específica, determinada por picnometria a gás hélio, foi de $\rho_s = 4440$ kg/m^3. A distribuição de tamanhos de partícula, obtida por difração a laser em via úmida (Malvern Mastersizer 2000, com água como dispersante), apresentou $d_{50} = 4{,}61$ μm, faixa (d_{10} a d_{90}) de 0,96 a 17,36 μm e *span* de 3,56. Não se empregou baritina comercial: no texto, o termo baritina designa o adensante industrial, e $BaSO_4$, o reagente P.A. ensaiado.

A fase líquida foi uma solução aquosa de goma xantana (Synth, Brasil; grau F.C.C., 200 mesh) a 0,2% (m/m), preparada conforme Leão (2025), com base em Moreira (2014): a 998 mL de água destilada, adicionaram-se 2,0 g de goma xantana e 2,0 mL de formaldeído (solução P.A. 36,5 a 38% (m/m); Synth, Brasil), este último para evitar a proliferação de microorganismos e assegurar a estabilidade reológica do fluido. A mistura foi agitada com impelidor tipo hélice (IKA RW 20 D2Mn) a 1800 rpm por 30 min e mantida em repouso por 24 h para hidratação. A goma xantana confere ao líquido comportamento pseudoplástico e é ela própria empregada como agente viscosificante em fluidos de perfuração do tipo *drill-in*, o que a torna um análogo reológico adequado ao estudo em laboratório (Moreira, 2014).

A partir dessa solução, prepararam-se três suspensões de 500 mL nas concentrações volumétricas de 10%, 20% e 30% (v/v), obtidas pela adição de 222,0, 444,0 e 666,0 g

de $BaSO_4$ a, respectivamente, 450, 400 e 350 mL da solução de goma xantana. Cada suspensão foi homogeneizada em béquer (IKA RW 20 D2Mn; 1000 rpm; 5 min), transferida para uma proveta de 500 mL, cuja coluna de fluido atingiu altura inicial $H = 26$ cm, agitada com haste metálica imediatamente antes do início do ensaio e mantida em sua própria proveta, sempre posicionada no mesmo ponto do sistema. Essa altura inicial, comum às três colunas, foi a adotada na adimensionalização das posições de medida.

Unidade Experimental e Sistema de Detecção

A montagem do sistema TARG, ilustrada na Figura 1, empregou uma fonte de Césio-137 de baixa atividade (10 μCi; 370 kBq), acondicionada em blindagem de chumbo dotada de um orifício colimador cilíndrico de 10 mm, que restringe a passagem da radiação a um feixe estreito. A fonte foi alinhada horizontalmente com o detector, e a proveta contendo a suspensão foi posicionada entre ambos, de modo que o feixe atravessasse a coluna de lado a lado. Fonte e detector foram fixados a uma plataforma de deslocamento vertical, o que permitiu realizar medidas em diferentes alturas da coluna. O alinhamento entre os orifícios dos blocos de chumbo da fonte e do detector foi verificado com ponteiro laser antes dos ensaios, conforme o procedimento de Leão (2025).

Figura 1 – Unidade experimental da TARG: proveta posicionada entre o bloco com a fonte colimada de Césio-137 e o conjunto de detecção NaI(Tl)–digiBASE.



Fonte: os autores (2026).

O sistema de detecção foi constituído por um cristal cintilador de iodeto de sódio dopado com tálio, NaI(Tl), conectado diretamente ao módulo digiBASE (Ortec), que reúne em um único equipamento a fotomultiplicadora, a fonte de alta tensão, os estágios de amplificação do sinal e o analisador multicanal. A comunicação com o computador foi feita por porta USB, e a aquisição e o tratamento dos espectros foram realizados no *software* Maestro (Ortec, 2007). O sistema operou com ganho grosso de 1×, *shaping time* de 0,75 μs e *conversion gain* de 1024 canais.

A radiação transmitida foi quantificada pela contagem líquida do fotopico de 662 keV, delimitando-se uma região de interesse (ROI) no espectro e descontando-se o fundo contínuo, grandeza que o Maestro reporta como *Net Area*. O dimensionamento seguiu o critério de Leão (2025), que define a ROI a partir da largura à meia altura do fotopico e posiciona os discriminadores de nível em torno do canal do pico. A configuração resultante nesta campanha, registrada pelo próprio *software* em todos os espectros adquiridos, foi de ROI de 96 canais, entre os canais 432 e 527, equivalentes a 594,53 e 725,28 keV, com os discriminadores em 379 e 579; o fundo contínuo foi estimado por interpolação linear das contagens em três canais de cada extremidade da ROI. O uso da contagem líquida do fotopico, em vez da contagem integral do espectro, elimina a contribuição da radiação de fundo do ambiente e dos fótons espalhados que atingem o detector fora da direção do feixe, condição necessária para assegurar a hipótese de feixe estreito. O tempo de contagem foi de 1800 s por ponto (tempo real de 1800,1 s e tempo efetivo de 1800,0 s), valor estabelecido por Leão (2025) como equivalente a 60 contagens de 30 s e adequado a suspensões viscosas de sedimentação lenta.

Equação de Medida e Calibração

A taxa de contagem registrada pelo detector é inferior à taxa real de chegada de fótons, porque durante o processamento de um pulso o sistema permanece insensível. A correção dessa perda foi feita pelo modelo não paralisável (Knoll, 2010), conforme a Equação 1:

$$R_i = \frac{I_i}{1 - I_i\,\tau'} \tag{1}$$

em que I_i e R_i são as taxas de contagem detectada e corrigida, respectivamente, e τ' é o tempo de resolução do sistema, determinado por Leão (2025) pelo método das duas fontes (Gardner e Ely Jr., 1967), na variante com dois meios atenuantes adotada por Arouca (2003), resultando em $\tau' = 1{,}796 \times 10^{-2}$ s.

Aplicando-se a lei de Beer-Lambert a uma suspensão sólido-líquido e adotando-se como referência a taxa de contagem R_0, medida com a proveta contendo apenas o líquido, cancelam-se as contribuições invariantes do sistema, isto é, as devidas às paredes da proveta, aos colimadores e ao próprio líquido, o que conduz à Equação 2:

$$\ln\left(\frac{R_0}{R_i}\right) = \beta\,\varepsilon_s \tag{2}$$

em que ε_s é a concentração volumétrica de sólidos e β é uma constante de calibração que reúne, em um único parâmetro, a geometria do sistema e as propriedades de atenuação das fases (Arouca, 2003; Moreira, 2014).

A constante β foi determinada em campanha anterior conduzida nas mesmas provetas, com o mesmo líquido e a mesma geometria, medindo-se a atenuação nas três suspensões de concentração conhecida, previamente homogeneizadas. O ajuste linear de $\ln(R_0/R_i)$ em função de ε_s, incluído o ponto correspondente à ausência de sólidos, forneceu $\beta = 1{,}4227 \pm 0{,}0846$, com $R^2 = 0{,}9930$ e intercepto de $-0{,}0124$, estatisticamente indistinguível de zero ($p = 0{,}52$). A referência sem sólidos foi obtida com cada uma das três provetas contendo apenas a solução de goma xantana, resultando em $R_0 = 7{,}904 \pm 0{,}154$ s^{-1}, média adotada tanto na calibração quanto no cálculo dos perfis.

Uma vez conhecido β, a Equação 2 é invertida e passa a atuar como equação de medida (Equação 3).

$$\varepsilon_s = \frac{1}{\beta}\ln\left(\frac{R_0}{R_i}\right) \tag{3}$$

Ensaios de Sedimentação e Varredura da Coluna

Preparadas e homogeneizadas, as três suspensões foram mantidas em repouso, sem qualquer perturbação e à temperatura ambiente, por 42 dias. Decorrido esse período, mediu-se a atenuação da radiação ao longo da coluna de fluido em nove alturas, tomadas a 0,5; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0; 22,0 e 24,0 cm a partir da base e posteriormente divididas pela altura total da coluna para adimensionalização. As alturas foram percorridas em ordem não sequencial, de modo que eventual deriva do sistema ao longo dos testes não se confundisse com o gradiente vertical de concentração. A varredura compreendeu 27 pontos, medidos ao longo de dois dias consecutivos, acrescidos de uma leitura replicada em um mesmo ponto, com 11 h de intervalo, como verificação de repetibilidade, totalizando 28 leituras de 1800 s.

Propagação de Incertezas

A contagem líquida e sua incerteza padrão são calculadas pelo próprio Maestro (Ortec, 2007), que subtrai da área do pico o fundo interpolado a partir dos canais das extremidades e combina, na incerteza, a estatística da área do pico com a do fundo subtraído. Dividida pelo tempo efetivo de contagem, essa incerteza fornece a incerteza padrão da taxa de contagem detectada, $\sigma(I_i)$, e se propaga por toda a cadeia de cálculo. Derivando-se as Equações 1 e 3 e tratando as fontes de incerteza como independentes, obtém-se a incerteza padrão combinada da concentração local (Equação 4):

$$u(\varepsilon_s) = \frac{1}{\beta}\sqrt{\left(\frac{\sigma(R_i)}{R_i}\right)^2 + \left(\frac{u(R_0)}{R_0}\right)^2 + (\varepsilon_s\,u(\beta))^2} \tag{4}$$

em que a contribuição da estatística de contagem é dada pela Equação 5,

$$\sigma(R_i) = \frac{\sigma(I_i)}{(1 - I_i\,\tau')^2} \tag{5}$$

e $u(R_0)$ e $u(\beta)$ são as incertezas da referência e da constante de calibração, respectivamente. Todos os valores de concentração reportados a seguir são apresentados com sua incerteza padrão combinada, e as barras de erro das figuras correspondem a essa grandeza.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Desempenho do Sistema de Detecção

Previamente à interpretação dos perfis, verificou-se se o arranjo de baixa atividade sustentava a medida ao longo de toda a coluna. Nas 28 leituras realizadas, o pico associado ao Césio-137 permaneceu identificável e com posição estável, com centroide entre 661,4 e 664,1 keV, desvio máximo de 0,4% em relação ao valor nominal. A rotina de identificação automática do *software* atribuiu o pico ao Césio-137 em 27 das 28 leituras, inclusive na de atenuação máxima; a exceção ocorreu na leitura de maior centroide, atribuída a um radionuclídeo de energia vizinha, sem prejuízo da medida, que se apoia na contagem líquida da ROI e não na identificação.

A razão entre a contagem líquida e a contagem total (bruta) dentro da região de interesse variou de 0,55 a 0,70, de modo que o fotopico continuou dominando a janela de análise mesmo após o feixe atravessar o sedimento compactado. As contagens líquidas ficaram entre 5838 e 12 371 em 1800 s, o que corresponde a incertezas de contagem de 2,5% a 4,5% e, após a propagação da Equação 4, a incertezas de 0,024 a 0,050 (v/v) na concentração local. Em $\varepsilon_s = 0$ restam apenas as parcelas que independem da concentração, a estatística de contagem e a incerteza da referência, $u(R_0)$, que somam 0,024 (v/v); tomado como três vezes esse valor, o limite de detecção do arranjo é de 0,07 (v/v) por ponto.

A taxa de contagem corrigida variou de 3,44 a

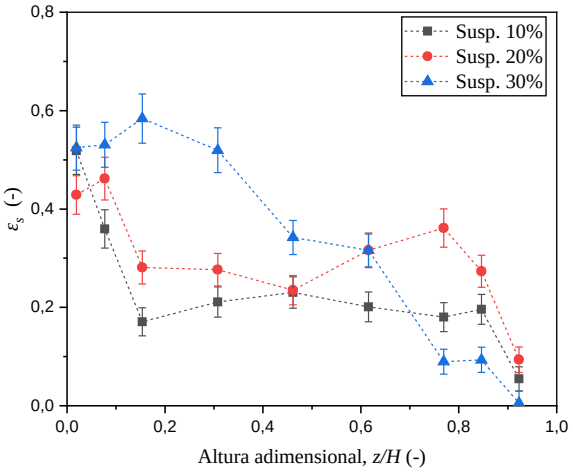
7,84 s^{-1}: a atenuação máxima consumiu pouco mais da metade do feixe de referência, de modo que a configuração não se aproximou do seu limite nem na condição mais severa do ensaio. Como verificação de repetibilidade, o ponto a 4,0 cm da suspensão de 10% (v/v) foi medido duas vezes, com 11 h de intervalo, resultando em 10 042 $\pm$ 291 e 10 200 $\pm$ 285 contagens, diferença equivalente a 0,4 desvio-padrão combinado.

Esses valores delimitam o compromisso da configuração. Arranjos correntes de densitometria gama aplicados ao mesmo problema empregam fontes de 5 mCi com 480 s de contagem por ponto (Ofei *et al.*, 2020); aqui, uma fonte cerca de quinhentas vezes menos ativa forneceu a mesma informação ao custo de 1800 s por ponto. O custo da baixa atividade recai sobre o tempo de aquisição, irrelevante em ensaios cujo perfil é estacionário na escala de horas, e não sobre a qualidade da medida. Registre-se que a correção do tempo de resolução se cancela entre a referência e a medida, pois a constante de calibração foi ajustada sob a mesma correção: com $\tau' = 0$, as concentrações variam menos de 0,01 (v/v).

Estrutura da Coluna após o Repouso

A Figura 2 apresenta os perfis de concentração volumétrica de sólidos em função da altura adimensional, com as barras de erro correspondentes à incerteza padrão combinada, e a Tabela 1 reúne as grandezas extraídas dos perfis e das fotografias. As três suspensões produziram estruturas nitidamente distintas.

Figura 2 – Perfis de concentração volumétrica de sólidos em função da altura adimensional, após 42 dias de repouso, para as suspensões de $BaSO_4$ a 10%, 20% e 30% (v/v). As barras de erro correspondem à incerteza padrão combinada.



Fonte: os autores (2026).

Tabela 1 – Síntese dos perfis de concentração e da observação visual após 42 dias de repouso.

Grandeza	**10%**	**20%**	**30%**
ε_s na base ($z/H = 0{,}02$)	0,518	0,429	0,525
ε_s máximo medido	0,518	0,462	0,584
Posição do máximo (z/H)	0,02	0,08	0,15
ε_s no topo ($z/H = 0{,}92$)	0,055	0,094	0,006
Camada translúcida (cm)	não resolvida	2,5	7,1
Frente na fotografia (z/H)	–	0,90	0,73
Colapso no perfil (z/H)	–	0,85–0,92	0,62–0,77

Fonte: os autores (2026).

A suspensão de 30% (v/v) foi a única a desenvolver a estrutura clássica de três regiões descrita para a sedimentação em batelada (Arouca, 2007). Junto à base formou-se um leito com concentração entre 0,52 e 0,58, praticamente constante até $z/H \approx 0{,}15$; acima dele a concentração decresceu continuamente até $z/H \approx 0{,}62$; e, entre $z/H = 0{,}62$ e 0,77, ocorreu um colapso abrupto, de 0,316 $\pm$ 0,033 para 0,090 $\pm$ 0,025, que delimita a frente de clarificação. No ponto mais alto medido, a concentração é 0,006 $\pm$ 0,024, indistinguível de zero.

As suspensões de 10% e 20% (v/v) apresentaram comportamento distinto. Ambas exibiram concentração elevada apenas nos dois pontos mais próximos da base e, acima de $z/H \approx 0{,}15$, um patamar irregular, em torno de 0,20 para a suspensão de 10% e de 0,29 para a de 20%, que se estende por mais de dois terços da coluna. Na suspensão de 20% (v/v), a concentração cai para 0,094 $\pm$ 0,026 no último ponto, queda que delimita uma frente de clarificação restrita ao topo da coluna; na de 10%, a redução registrada no ponto mais alto (0,055 $\pm$ 0,025) corresponde a uma região de opacidade reduzida que não chega a se tornar translúcida. Em ambas, portanto, a sedimentação progrediu pouco em 42 dias.

Um resultado comum às três suspensões merece destaque. A concentração medida no ponto mais próximo da base foi de 0,518 $\pm$ 0,048; 0,429 $\pm$ 0,039 e 0,525 $\pm$ 0,046 para 10%, 20% e 30% (v/v), respectivamente, valores próximos entre si, sem tendência definida e com média de 0,49 $\pm$ 0,05. Nas condições e na faixa investigadas, portanto, o empacotamento junto à base apresentou pouca dependência da concentração inicial, o que é coerente com a observação, reportada para o caulim na faixa de 8 a 12% (v/v), de que o formato das curvas de distribuição de concentração no sedimento e, portanto, a tendência de compressibilidade nelas inferida não depende da concentração inicial da suspensão (Arouca, 2003). A magnitude do valor é da mesma ordem do reportado para o mesmo sólido: em ensaios de adensamento de suspensões aquosas de $BaSO_4$ acompanhados por Césio-137, Damasceno (1992) obteve de 0,56 a 0,64 (v/v) junto à base, com partículas mais grossas ($d_{50} \approx 13\ \mu$m) e, em parte dos ensaios,

sob percolação de líquido, condições que favorecem a acomodação das partículas. O empacotamento aqui medido é inferior, o que é compatível com um sedimento em estágio menos avançado de compressão.

Influência da Concentração Volumétrica Inicial

A Figura 3 apresenta as três provetas ao final do período de repouso, evidenciando as interfaces descendentes indicadas nos perfis. A região clarificada é observada nas três condições, sendo identificada visualmente pela redução da opacidade das suspensões, o que indica a diminuição da concentração de sólidos na porção superior da coluna. Na suspensão de 10% (v/v), embora menos aparente que nas demais, a região clarificada não chega a se tornar translúcida. Na de 20% (v/v), a camada translúcida atinge 2,5 cm e, na de 30% (v/v), alcança 7,1 cm, cerca de 27% da altura da coluna. Observa-se ainda que a interface ar-fluido da suspensão de 30% (v/v), destacada em amarelo, situa-se abaixo das demais; como o volume envasado foi aproximadamente o mesmo nas três provetas, cerca de 500 mL, o desnível pode decorrer de diferença no enchimento ou de evaporação ao longo dos 42 dias, apesar da vedação com filme plástico.

Figura 3 – Provetas de 10%, 20% e 30% (v/v) após 42 dias de repouso. A linha amarela indica a interface ar-fluido.



Fonte: os autores (2026).

A espessura da camada translúcida mede o quanto a separação avançou em 42 dias, e não a velocidade de sedimentação, que não foi acompanhada no tempo; ela cresce com a concentração inicial de sólidos nas três suspensões, e os perfis confirmam a posição extrema da de 30% (v/v), única a atingir concentração nula no topo. Ainda assim, a comparação contraria o comportamento usualmente esperado, segundo o qual o aumento da concentração volumétrica reduz a velocidade de queda e retarda a separação, como reportado tanto em suspensões aquosas de baritina (Eler, 2012; Ofei *et al.*, 2020; Raposa Rocha *et al.*, 2022) quanto em fluidos de perfuração (Ofei *et al.*, 2021): sob essa tendência, ao fim de um mesmo período de repouso, a suspensão de 30% (v/v) deveria ser a menos separada das três, e observou-se o oposto.

Propõe-se, como hipótese mecanística para essa inversão, a aglomeração de partículas descrita para fluidos pseudoplásticos. Ao atravessar um fluido cuja viscosidade aparente decresce com a taxa de cisalhamento, a partícula deixa atrás de si um corredor de viscosidade reduzida que persiste por efeito de memória do fluido; partículas vizinhas são capturadas nessa esteira, aceleram e formam aglomerados que, por seu tamanho, impõem tensões mais elevadas e ficam submetidos a viscosidade ainda menor, sedimentando mais rapidamente do que as partículas isoladas (Moreira *et al.*, 2017). Como a frequência de encontro entre partículas cresce com a concentração local, esse mecanismo tenderia a se estabelecer primeiro na suspensão mais concentrada, justamente a de separação mais avançada. Ressalte-se que a formação de aglomerados não foi observada diretamente neste trabalho: a hipótese é compatível com os perfis e as fotografias, mas o mecanismo foi descrito para partículas de carbonato de cálcio e areia peneiradas entre 150 e 212 μm, com diâmetros medianos de 193 e 185 μm (Moreira *et al.*, 2017), cerca de 40 vezes maiores que as aqui empregadas, e sua confirmação requer a observação direta dos aglomerados ou o acompanhamento temporal da sedimentação.

Nas suspensões de 10% e 20% (v/v), prevaleceria o mecanismo oposto. Com as partículas mais afastadas entre si, a aglomeração seria menos frequente e a sedimentação permaneceria governada pelo arraste individual, em um fluido cuja viscosidade aparente diverge quando a taxa de cisalhamento tende a zero: com o índice de consistência $m = 0{,}93$ Pa·s^n e o índice de comportamento $n = 0{,}34$ reportados por Moreira *et al.* (2017) para a mesma goma xantana a 0,2% (m/m), a viscosidade aparente do líquido passaria de 0,93 Pa·s a 1 s^{-1} para cerca de 89 Pa·s a 10^{-3} s^{-1}. Esses valores são tomados como referência: a reologia das suspensões deste trabalho não foi medida. A redução do fluxo ascendente de líquido, por sua vez, favorece a recuperação da estrutura do fluido em repouso, o que retarda ainda mais a sedimentação (Moreira *et al.*, 2017).

Confronto entre a TARG e a Observação Visual

As frentes de clarificação medidas diretamente nas

fotografias situam-se a 18,9 cm da base na suspensão de 30% (v/v), ou $z/H = 0{,}73$, e a 23,5 cm na de 20% (v/v), ou $z/H = 0{,}90$. Ambas caem nos intervalos em que os perfis obtidos por atenuação gama registram o colapso de concentração (Tabela 1): entre $z/H = 0{,}62$ e 0,77 no primeiro caso, com queda de $0{,}316 \pm 0{,}033$ para $0{,}090 \pm 0{,}025$, e entre $z/H = 0{,}85$ e 0,92 no segundo, com queda de $0{,}274 \pm 0{,}033$ para $0{,}094 \pm 0{,}026$, equivalentes a 5,5 e 4,3 desvios-padrão combinados, respectivamente. As duas determinações, uma óptica e externa, outra radiométrica e não invasiva, localizam a mesma interface em duas suspensões independentes: a TARG confirmou, dentro da resolução da malha, as interfaces visíveis, o que constitui verificação da medida.

A comparação também expõe o limite da inspeção visual, argumento central para o emprego da técnica. Na suspensão de 10% (v/v), a redução de opacidade no topo não produz camada translúcida, de modo que não se pode localizar uma interface por via óptica e o método visual apenas registraria que a suspensão praticamente não sedimentou. A varredura por atenuação gama quantifica o que a fotografia não resolve: um leito com $\varepsilon_s = 0{,}518 \pm 0{,}048$ junto à base e um gradiente de concentração ao longo de toda a coluna. Mesmo a 20% e 30% (v/v), a fotografia indica apenas a posição da frente, enquanto a TARG resolve a estrutura interna da coluna. A dificuldade não é acessória: em estudos anteriores de sedimentação de baritina, a cor da suspensão dificultou a visualização da interface a ponto de obrigar à substituição da fase contínua, do óleo para a água (Eler, 2012).

Cabem duas ressalvas. A primeira diz respeito à resolução espacial, limitada por dois fatores. A abertura de 10 mm do colimador define a faixa de altura abrangida por cada leitura (cerca de $0{,}04H$): quando essa faixa contém uma interface, o detector integra simultaneamente regiões com e sem sólidos e registra um valor intermediário, suavizando a transição — efeito descrito por Arouca (2007) para colimadores de 5 mm e, aqui, acentuado pela abertura duas vezes maior. Já o espaçamento entre pontos, de 1,5 a 4 cm, bem superior a essa abertura, só permite situar a frente entre duas leituras consecutivas, em um intervalo de 4 cm a 30% (v/v) e de 2 cm a 20%, e é o fator dominante neste ensaio. Ambos fazem com que a frente apareça como queda distribuída entre dois pontos, e não como descontinuidade. A segunda refere-se às concentrações residuais de $0{,}090 \pm 0{,}025$ e $0{,}093 \pm 0{,}026$, registradas em $z/H = 0{,}77$ e 0,85 na suspensão de 30% (v/v), portanto acima da frente fotografada. O resíduo é significativo: difere de zero por 3,6 desvios-padrão em ambos os pontos e, do ponto mais alto da mesma coluna ($0{,}006 \pm 0{,}024$), que funciona como branco interno, por 2,9 desvios-padrão, comparação na qual as incertezas de R_0 e de β se cancelam. Uma interpretação plausível é a de que a fração fina, não incorporada a eventuais aglomerados, permaneceu em suspensão: as partículas maiores sedimentam primeiro e se acumulam no fundo, enquanto as menores permanecem suspensas por períodos muito mais longos (Lobato *et al.*, 2026). A camada é clarificada do ponto de vista óptico, mas não isenta de sólidos.

CONCLUSÃO

A varredura por atenuação de raios gama com fonte de Césio-137 de baixa atividade mostrou-se capaz de resolver a estrutura interna de suspensões densas de $BaSO_4$ após 42 dias de repouso. Em todas as posições, o pico do Césio-137 permaneceu identificável, com posição estável e dominante na região de interesse, e a atenuação máxima consumiu pouco mais da metade do feixe de referência, margem que confirma que a configuração não operou próxima ao seu limite. A incerteza padrão combinada ficou entre 0,024 e 0,050 (v/v). Uma fonte de 370 kBq, cerca de quinhentas vezes menos ativa que a empregada por Ofei *et al.* (2020) para o mesmo fim, forneceu essa informação ao custo de 1800 s por ponto: o preço pago pela baixa atividade é o tempo de aquisição, preservada a qualidade da medida.

O confronto com a fotografia constitui a verificação central do trabalho: as frentes de clarificação localizadas nas fotografias, a $z/H = 0{,}73$ na suspensão de 30% (v/v) e a $z/H = 0{,}90$ na de 20%, coincidem com os intervalos em que os perfis radiométricos registram o colapso de concentração. Além de confirmar o que é visível, a técnica revelou o que a inspeção visual não alcança: na suspensão de 10% (v/v), em que a região clarificada não chega a se tornar translúcida e não se pode localizar uma interface por via óptica, expôs um leito com ε_s próximo de 0,52 junto à base e um gradiente que métodos baseados na localização de interfaces não detectariam.

Quanto à influência da concentração inicial, a separação foi tanto mais avançada quanto maior o teor de sólidos: a camada translúcida passou de não resolvida, a 10% (v/v), para 2,5 cm a 20% e 7,1 cm a 30%. O comportamento contraria o retardo usualmente esperado com o aumento do teor de sólidos; a aglomeração de partículas em fluido pseudoplástico é proposta como hipótese mecanística, ainda não comprovada por observação direta. A concentração junto à base, em contrapartida, foi de $0{,}49 \pm 0{,}05$ (v/v) em média, e o empacotamento do leito apresentou pouca dependência da concentração inicial, nas condições e na faixa investigadas.

Conclui-se que a Técnica de Atenuação de Raios Gama com Césio-137 de baixa atividade constitui arranjo adequado e não invasivo para o estudo da estabilidade de suspensões de elevada massa específica, com potencial

de aplicação à investigação do *barite sag*. Como desdobramentos, sugerem-se o refinamento da malha de varredura nas proximidades das interfaces, o levantamento de R_0 resolvido em altura, capaz de discriminar concentrações residuais de eventuais efeitos geométricos locais, o acompanhamento temporal dos perfis, para a obtenção de equações constitutivas do sedimento e o teste da hipótese de aglomeração, e ensaios com baritina comercial.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES, à FAPEMIG e à Petrobras pelo apoio financeiro, bem como à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

NOMENCLATURA

d_{10}, d_{50}, d_{90}	diâmetros correspondentes a 10%, 50% e 90% da distribuição acumulada	[μm]
H	altura total da coluna de fluido	[cm]
I_i	taxa de contagem detectada na posição i	[s^{-1}]
m	índice de consistência	[Pa·s^n]
n	índice de comportamento	[–]
R^2	coeficiente de determinação	[–]
R_i	taxa de contagem corrigida	[s^{-1}]
R_0	taxa corrigida na ausência de sólidos	[s^{-1}]
u	incerteza padrão	[–]
z	altura medida a partir da base da proveta	[cm]
β	constante de calibração	[–]
ε_s	concentração volumétrica de sólidos	[–]
ρ_s	massa específica do sólido	[kg/m^3]
σ	desvio-padrão	[s^{-1}]
τ'	tempo de resolução do sistema de detecção	[s]

REFERÊNCIAS

API. ANSI/API Specification 13A: Drilling Fluids Materials. 19. ed., Addendum 2. Washington: American Petroleum Institute, 2022.

AROUCA, F. O. Obtenção experimental das equações constitutivas para o espessamento e filtração utilizando técnica de atenuação de radiações de altas energias, PPGEQ/Faculdade de Engenharia Química da UFU, Uberlândia-MG. (Dissertação de Mestrado), 131 p., 2003.

AROUCA, F. O. Uma contribuição ao estudo da sedimentação gravitacional em batelada, PPGEQ/Faculdade de Engenharia Química da UFU, Uberlândia-MG. (Tese de Doutorado), 286 p., 2007.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Drilling fluids: state of the art. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 14, n. 3-4, p. 221-230, 1996.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. 7. ed. Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2017.

DAMASCENO, J. J. R. Uma contribuição ao estudo do espessamento contínuo, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ. (Tese de Doutorado), 176 p., 1992.

ELER, F. M. Estudo da sedimentação de barita em fluidos de perfuração, PPGEQ/Instituto de Tecnologia da UFRRJ, Seropédica-RJ. (Dissertação de Mestrado), 67 p., 2012.

FAGUNDES, F. M.; SANTOS, N. B. C.; MARTINS, A. L.; DAMASCENO, J. J. R.; AROUCA, F. O. Gravitational solid-liquid separation of water-based drilling fluids weighted with hematite through the gamma-ray attenuation technique. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 180, p. 406-412, 2019.

GARDNER, R. P.; ELY JR., R. L. Radioisotope Measurement Applications in Engineering. New York: Reinhold, 1967.

KNOLL, G. F. Radiation Detection and Measurement. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.

LEÃO, T. R. Aplicação do radioisótopo Cs-137 na técnica de atenuação de raios gama para o monitoramento de suspensões aquosas de densidades variadas, Faculdade de Engenharia Química da UFU, Uberlândia-MG. (Trabalho de Conclusão de Curso), 88 p., 2025.

LOBATO, F. S.; FAGUNDES, F. M.; DAMASCENO, J. J. R.; AROUCA, F. O. Monitoring drilling fluids using high-energy radiation attenuation with inverse modeling for constitutive parameter estimation. Particuology, v. 113, p. 22-35, 2026.

LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. Barita. In: Rochas e minerais industriais no Brasil: usos e especificações. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 295-310.

MOREIRA, B. A. Estudo da sedimentação em suspensões de fluidos com características reológicas pseudoplásticas, PPGEQ/Faculdade de Engenharia Química da UFU, Uberlândia-MG. (Tese de Doutorado), 172 p., 2014.

MOREIRA, B. A.; AROUCA, F. O.; DAMASCENO, J. J. R. Analysis of suspension sedimentation in fluids with rheological shear-thinning properties and thixotropic effects. Powder Technology, v. 308, p. 290-297, 2017.

OFEI, T. N.; KALAGA, D. V.; LUND, B.; SAASEN, A.; LINGA, H.; SANGESLAND, S.; GYLAND, K. R.; KAWAJI, M. Laboratory evaluation of static and dynamic sag in oil-based drilling fluids. SPE Journal, paper SPE-199567-PA, 20 p., 2020.

OFEI, T. N.; LUND, B.; SAASEN, A. Effect of particle number density on rheological properties and barite sag in oil-based drilling fluids. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 206, art. 108908, 13 p., 2021.

ORTEC. MAESTRO® Software User's Manual. Version 7. Oak Ridge: ORTEC, 2007.

RAPOSA ROCHA, R.; OECHSLER, B. F.; SCHEID, C. M.; CALÇADA, L. A.; MELEIRO, L. A. Electrical conductivity measurements and the nonhomogeneous settling behavior of aqueous suspensions of barite. AIChE Journal, v. 68, n. 5, art. e17600, 2022.

ROCHA, R. R.; OECHSLER, B. F.; MELEIRO, L. A. C.; FAGUNDES, F. M.; AROUCA, F. O.; DAMASCENO, J. J. R.; SCHEID, C. M.; CALÇADA, L. A. Settling of weighting agents in non-Newtonian fluids to off-shore drilling wells: modeling, parameter estimation and analysis of constitutive equations. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 184, art. 106535, 2020.

SANTOS, N. B. C.; FAGUNDES, F. M.; AROUCA, F. O.; DAMASCENO, J. J. R. Sedimentation of solids in drilling fluids used in oil well drilling operations. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 162, p. 137-142, 2018.

SCHIMICOSCKI, R. S.; SOUZA, E. A.; FAGUNDES, F. M.; DAMASCENO, J. J. R.; AROUCA, F. O. Analysis of solid concentration profiles in particle sedimentation in directional reservoirs using the gamma-ray attenuation technique. Geoenergy Science and Engineering, v. 251, art. 213865, 2025.

UMA REVISÃO NARRATIVA COMPARATIVA ENTRE MATERIAIS CERÂMICOS PARA A PRODUÇÃO DE FIBRAS OCAS CERÂMICAS

[1]Júlia G. Almeida, [2]Ana B. S. Santana, [2]Sabrina B. L. Intato, [2]Lorranne Marins-Gonçalves e [3]Miria H. M. Reis

[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] 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: almeida.julia@ufu.br

RESUMO. Esta revisão bibliográfica busca fazer uma análise comparativa entre membranas de fibra oca produzidas com três materiais cerâmicos: alumina, pentóxido de nióbio e caulim. Esta tecnologia destaca-se pela geometria de fibra oca, que maximiza a relação área de superfície por volume, permitindo a configuração de módulos compactos e de alta eficiência. Contudo, a transição da escala laboratorial para a industrial impõe desafios complexos, centrados nas etapas de extrusão e de sinterização. Assim, a busca por materiais cerâmicos alternativos constitui uma estratégia promissora para ampliar a viabilidade da aplicação de membranas cerâmicas em escala industrial. A análise da literatura permitiu comparar os três materiais quanto à influência dos parâmetros de fabricação e sinterização sobre a porosidade e a resistência mecânica das fibras produzidas. De modo geral, os resultados indicam que, embora a alumina permaneça como material de referência, o caulim e o pentóxido de nióbio apresentam-se como alternativas promissoras, com potencial para reduzir custos e demanda energética, desde que seus parâmetros de fabricação e sinterização sejam adequadamente otimizados.

Palavras-Chave: Membranas, Fibra Oca, Pentóxido de Nióbio, Caulim, Alumina.

INTRODUÇÃO

A tecnologia de membranas cerâmicas para o tratamento de líquidos e gases avança rapidamente, impulsionada pela demanda industrial por soluções que equilibrem sustentabilidade, viabilidade econômica e alto desempenho operacional em ambientes severos (Li *et al.*, 2021). Nesse cenário, materiais inorgânicos ganham destaque devido à sua superior estabilidade térmica e química em comparação às membranas poliméricas tradicionais (Ferreira *et al.*, 2019). Entre os materiais em estudo, a alumina (Al_2O_3) consolidou-se como referência. Contudo, o caulim ($Al_2Si_2O_5$) e o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) despontam como alternativas promissoras, impulsionados por sua ampla disponibilidade no território brasileiro e pela capacidade de reduzir custos de produção (Ferreira *et al.*, 2019; Hubadillah *et al.*, 2020).

As membranas cerâmicas são produzidas principalmente em configurações tubulares ou multicanais. Entretanto, a geometria de fibra oca tem despertado crescente interesse devido à sua maior relação área superficial/volume e maior densidade de empacotamento. As membranas cerâmicas com geometria do tipo fibra oca podem ser fabricadas via inversão de fases e sinterização (Esham *et al.*, 2024). A inversão de fases garante a formação de poros ao longo da estrutura da membrana, enquanto a sinterização é responsável pela densificação do material cerâmico de forma a garantir a resistência mecânica necessária para a fibra oca (Terra *et al.*, 2019).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo realizar uma análise comparativa de fibras ocas cerâmicas produzidas a partir de alumina, caulim e pentóxido de nióbio, com ênfase na influência das condições de fabricação e sinterização sobre a microestrutura, a porosidade, a resistência mecânica e o desempenho de permeação das membranas. Adicionalmente, busca-se avaliar aspectos relacionados à disponibilidade e ao custo das matérias-primas e à demanda térmica de processamento, visando discutir as potencialidades e limitações de cada material para a produção de fibras ocas cerâmicas.

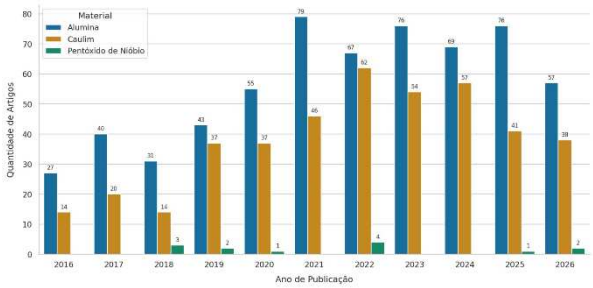
METODOLOGIA

A presente revisão bibliográfica foi realizada por meio de buscas na base de dados ScienceDirect, abrangendo a literatura publicada no período de 2016 a 2026.

A estratégia de busca utilizou os termos a seguir, agrupados de acordo com o material e em inglês. Para alumina, “hollow fiber membrane” AND “aluminum oxide”; para o caulim, “hollow fiber membrane” AND “kaolin”; para o pentóxido de nióbio, “hollow fiber membrane” AND “niobium pentoxide”.

Com o uso dessa estratégia de busca, foi recuperado um total de 1.055 artigos, sendo: 621 artigos sobre alumina, 421 artigos sobre caulim e 13 artigos sobre pentóxido de nióbio. A Figura 1 apresenta o número de artigos publicados por ano para cada material cerâmico selecionado.

Figura 1. Número de publicações anuais sobre membranas de alumina, caulim e pentóxido de nióbio (2016 a 2026)



Fonte: Os autores, 2026.

Os artigos para a análise final foram selecionados através de leitura dinâmica do título e resumo dos artigos, selecionando apenas aqueles que atendiam aos seguintes critérios:

- Similaridade das metodologias de fabricação das fibras, tendo como base a metodologia descrita no artigo de Magalhães *et al.* (2022).
- Presença de fatores quantitativos de comparação, como porosidade, fluxo permeado e resistência mecânica das membranas obtidas ao fim do processo.

Apenas os artigos que atenderam a essas especificações foram completamente lidos e incluídos na discussão deste trabalho.

ANÁLISE DOS MATERIAIS CERÂMICOS PARA A PRODUÇÃO DE FIBRAS

Processo de produção das fibras cerâmicas

A fabricação de fibras ocas cerâmicas é um processo padronizado e fundamenta-se na técnica de inversão de fases combinada à sinterização, sendo estruturado em três etapas principais: preparação da suspensão cerâmica, extrusão e tratamento térmico (Esham *et al.,* 2024). A suspensão cerâmica é formada pela mistura do pó cerâmico com um polímero que é dissolvido em um solvente apropriado, além de um aditivo ligante. Como polímero, geralmente utiliza-se a polietersulfona (PES), que é dissolvida em N-metil-2-pirrolidona (NMP) ou em dimetilsulfóxido (DMSO), enquanto polivinilpirrolidona (PVP) ou Arlacel podem ser utilizados como aditivos ligantes (Magalhães *et al.*, 2022; Ferreira *et al.*, 2019; Cardoso *et al.*, 2025). A Tabela 1 apresenta valores de composição da suspensão reportados na literatura para diferentes materiais cerâmicos. Destaca-se a menor proporção de caulim reportada por Hubadillah *et al.* (2017) o que pode estar associado à menor densidade do caulim se comparado à alumina. Ainda, o tamanho da partícula do material cerâmico deve ser considerado. Ferreira *et al.* (2019) destacaram a necessidade de moagem do material cerâmico para garantir a formação de fibras ocas. De fato, a composição da suspensão cerâmica deve ser ajustada para garantir a viscosidade necessária para o processo de extrusão.

Tabela 1 – Composição de suspensões cerâmicas representativas empregadas na produção de fibras ocas por inversão de fases.

Componente (% m/m)	Alumina (Al_2O_3) – Terra et al. (2019)	Caulim – Hubadillah et al. (2017)	Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) – Ferreira et al. (2019)
Material cerâmico	58,0	37,5	60,0
Solvente	DMSO: 36,1	NMP: 56,5	DMSO: 33,6
Polímero (PES)	5,5	5,0	6,0
Aditivo (Arlacel)	0,4	1,0	0,4

Após o preparo, a suspensão cerâmica é encaminhada para a etapa de extrusão. A Figura 2 apresenta um esquema representativo do processo de formação das fibras ocas. A peça extrusora, ou fieira, possui dois canais concêntricos: um canal interno, com diâmetro de aproximadamente 1,5 mm, destinado à passagem do fluido interno, e um canal externo, com diâmetro de aproximadamente 2,0 mm, por onde escoa a suspensão cerâmica. As vazões de ambos os fluidos

devem ser adequadamente controladas, uma vez que influenciam diretamente a formação do lúmen, a espessura da parede e a estabilidade geométrica das fibras ocas cerâmicas. Ao sair da extrusora, as fibras são continuamente descartadas em um banho contendo água. A água é um não-solvente para o polímero, sendo, portanto, responsável pelo processo de inversão de fases.

Além da composição da suspensão cerâmica, as condições de extrusão exercem influência direta sobre a geometria e a microestrutura das fibras ocas. Nos estudos analisados, observa-se que as vazões da suspensão cerâmica e do fluido interno foram ajustadas de acordo com as características de cada material. Para as fibras de alumina, Terra *et al.* (2019) reportaram vazões da suspensão cerâmica e do fluido interno da ordem de 15 mL min^{-1} para ambos os fluidos, utilizando DMSO como fluido interno e ausência de *air gap* (distância entre a extrusora e o banho de coagulação), condição que favorece a formação de microcanais na estrutura da fibra.

Para o caulim, Hubadillah *et al.* (2020) avaliaram sistematicamente a influência das condições de extrusão. A suspensão cerâmica foi extrudada a 10 mL min^{-1}, enquanto a vazão do fluido interno, constituído por água, foi variada entre 3 e 20 mL min^{-1}. Os autores verificaram que a utilização de 10 mL min^{-1} para ambos os fluxos, correspondente a uma razão de vazões de 1:1, proporcionou uma seção interna mais circular e estável. Vazões menores do fluido interno não foram suficientes para contrabalançar as forças exercidas pela suspensão sobre o lúmen, enquanto vazões mais elevadas reduziram a espessura da parede e modificaram a extensão das regiões com poros mais alongados (*finger-like)*. Nesse estudo, foi utilizada uma fieira com diâmetros interno e externo de 0,5 e 1,0 mm, respectivamente, e um *air gap* de 5 cm.

No caso das fibras de pentóxido de nióbio, Ferreira *et al.* (2019) também demonstraram a importância do balanço entre as vazões durante a extrusão. Fibras com contorno interno regular foram obtidas com vazões de 15 mL min^{-1} para a suspensão cerâmica e 25 mL min^{-1} para o coagulante interno, constituído por água deionizada. Essa condição corresponde a uma vazão do fluido interno aproximadamente 1,7 vez superior à da suspensão cerâmica. Os autores observaram ainda que a utilização de um *air gap* de 50 mm favoreceu a formação de uma camada externa do tipo *sponge-like* associada a microvazios (*finger-like)* formados a partir da superfície interna da fibra.

Parâmetros de Sinterização

O processo de fabricação de fibras ocas cerâmicas culmina no tratamento térmico, uma etapa crítica dividida em fases de pré-sinterização, termólise e sinterização final, essenciais para consolidar a estrutura e definir as propriedades mecânicas e de transporte da membrana. Embora as etapas térmicas iniciais sigam o padrão comum previamente descrito para todas as matrizes, a temperatura máxima do ciclo configura-se como o principal parâmetro de distinção, sendo ajustada especificamente de acordo com o comportamento de cada material cerâmico (Esham *et al.*, 2024).

A seguir, aborda-se o comportamento de cada material cerâmico em função da temperatura nos critérios de resistência mecânica e porosidade.

Alumina: apresenta temperaturas de sinterização típicas entre 1300 °C e 1400 °C, embora patamares superiores a 1500 °C sejam frequentemente necessários para a densificação total do material (Esham *et al.*, 2024). Existe uma relação direta entre o tratamento térmico e as propriedades estruturais da membrana: quanto maior a temperatura de sinterização, maior será a resistência mecânica e menor será a porosidade (Terra *et al.*, 2019).

Fibras de alumina sinterizadas em patamares ligeiramente inferiores (como 1250 °C a 1300 °C) apresentam uma estrutura mais aberta e maior permeabilidade hidráulica, sendo preferencialmente indicadas para a permeação de líquidos (Terra *et al.*, 2019). Em contrapartida, fibras processadas em temperaturas mais elevadas tornam-se significativamente mais densas e robustas, sendo mais adequadas para a separação de gases (Esham *et al.*, 2024).

A resistência mecânica dessas membranas é sensível às condições de preparo e aos reagentes utilizados. Estudos demonstram que, ao submeter a alumina a temperaturas próximas a 1400 °C, a porosidade pode ser reduzida para valores em torno de 36,29% devido ao fechamento de poros (Esham *et al.*, 2024). Em configurações experimentais do estudo Cardoso *et al.* (2025), as fibras de alumina produzidas apresentaram uma porosidade de aproximadamente 50% e uma resistência mecânica de (47,01 ± 1,01) MPa.

Caulim: as investigações de Hubadillah *et al.* (2017) demonstram uma dependência crítica entre as propriedades físicas e a temperatura de sinterização no intervalo de 1200 °C a 1500 °C, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Relação de temperatura de sinterização, resistência mecânica e porosidade do caulim.

Temperatura de sinterização (ºC)	Resistência mecânica (MPa)	Porosidade (%)	Tamanho médio dos poros (µm)
1200	15,78	57,8	4,25
1300	16,21	44,2	1,42

1400	35,46	32,2	0,53
1500	63,10	5,2	0,35

Fonte: Adaptado de Hubadillah *et al.* (2017)

Os dados consolidados demonstram que a elevação da temperatura de sinterização promove a densificação térmica do material, resultando no aumento da resistência mecânica em detrimento da porosidade (Hubadillah *et al.* 2017). Conforme dados apresentados na Tabela 2, a elevada temperatura de sinterização (1500 °C) promoveu intensa densificação da matriz cerâmica, resultando em uma redução significativa da porosidade para 5,2%. Esse comportamento foi acompanhado pela diminuição do tamanho médio dos poros para 0,35 µm e pelo aumento da resistência mecânica para 63,10 MPa, evidenciando o efeito da sinterização na consolidação da estrutura da membrana.

A temperatura de sinterização de 1200 °C revelou-se promissora para aplicações de permeação gasosa. No estudo de Hubadillah *et al.* (2016), suportes cerâmicos de caulim fabricados apresentaram uma estrutura assimétrica com porosidade de 27,7% e resistência de 98,9 MPa.

Por outro lado, ao analisar a geometria de fibra oca para o tratamento de efluentes líquidos, o estudo de Hubadillah *et al.* (2020) indicou que o aumento térmico aprimora a eficiência de filtragem. Na separação de misturas óleo-água, especificamente para efluentes, as taxas de rejeição foram de 88,21%, 91,07%, 98,21% e 98,37% para as membranas sinterizadas a 1200, 1300, 1400 e 1500 °C, respectivamente.

Embora a seletividade e o vigor mecânico tenham sido otimizadas nos patamares mais elevados, observou-se uma redução progressiva no fluxo permeado. Esse decréscimo é atribuído à fusão parcial da camada esponjosa e ao fechamento dos poros, processos que aumentam a resistência ao transporte de massa à medida que a estrutura cerâmica se torna quase totalmente densa. (Hubadillah *et al.*, 2020).

Pentóxido de nióbio: revela um comportamento mecânico ainda mais robusto em temperaturas inferiores às da alumina pura, conforme demonstrado por Ferreira *et al*. (2019), e sintetizado na Tabela 3.

Ao submeter a fibra de pentóxido de nióbio à sinterização em 1350 °C, observa-se uma redução drástica superior a 75% na resistência mecânica, acompanhada pelo comprometimento da rigidez estrutural e tendência ao esfarelamento (Ferreira *et al.*, 2019). Este fenômeno é atribuído à proximidade com o ponto de fusão do material (aproximadamente 1510 °C), estágio em que o óxido deixa de ser puramente rígido e passa a apresentar comportamento dúctil, perdendo a capacidade de sustentar a geometria da fibra oca (Oliveira *et al.*, 2019).

Tabela 3 – Relação de temperatura de sinterização, resistência mecânica e porosidade do pentóxido de nióbio.

Temperatura de sinterização (ºC)	Resistência mecânica (MPa)	Permeação de água (L h^{-1} m^{-2} kPa^{-1})
1100	7,95	7,40
1200	24,2	3,00
1300	111,9	0

Fonte: Adaptado de Ferreira *et al.* (2017).

Sob a perspectiva industrial, esta limitação térmica acima de 1300 °C atua, na verdade, como um indicador de viabilidade econômica. Enquanto membranas de alumina frequentemente exigem patamares de sinterização superiores a 1500 °C para atingir alta densificação e resistência, o pentóxido de nióbio alcança sua performance mecânica máxima (111,9 MPa) a 1300 °C (Esham *et al*, 2024; Ferreira *et al*, 2019).

Por se tratar de um composto cerâmico inovador e pouco explorado no âmbito de membranas assimétricas, o aprimoramento do ciclo térmico de sinterização do pentóxido de nióbio é essencial para correlacionar suas particularidades microestruturais com seu desempenho. A compreensão do comportamento térmico deste óxido permitirá modelar e prever a permeabilidade e a integridade estrutural das fibras cerâmicas, viabilizando o controle microestrutural necessário para mitigar limitações como o fechamento precoce de poros ou a fragilidade mecânica do suporte (Ferreira *et al*, 2019).

De modo geral, o aumento da temperatura de queima estimula a difusão atômica e o crescimento de "necks" entre as partículas, o que densifica a matriz e eleva a rigidez mecânica em detrimento da porosidade e do fluxo permeado. No entanto, a janela de sinterização varia drasticamente de acordo com o precursor cerâmico utilizado. A Tabela 4 apresenta a síntese comparativa dos parâmetros de sinterização e das propriedades mecânico-estruturais resultantes para cada material.

Tabela 4 – Comparativo dos parâmetros de sinterização em função dos materiais cerâmicos.

Propriedade/ Parâmetro	Alumina (Al_2O_3)	Caulim ($Al_2Si_2O_5$)	Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)
Temperatura de Sinterização Típica	1400 ºC a 1500 ºC (Esham *et al.* 2024)	1200 ºC a 1500 ºC (Hubadillah *et al.* 2017)	1100 ºC a 1300 ºC (Ferreira *et al.* 2019)
Resistência Mecânica Máxima	89,8 Mpa (1500 ºC) (Terra *et al.*	63,10 Mpa (1500 ºC) (Hubadillah	111,9 Mpa (1300 ºC) (Ferreira *et*

	2019)	*et al.* 2017)	*al.* 2019)
Resistência Mecânica Mínima	47,01 Mpa (-) (Cardoso *et al.* 2025)	15,78 Mpa (1200 ºC) (Hubadillah *et al.* 2017)	7.95 Mpa (1100 ºC) (Ferreira *et al.* 2019

Embora a elevação da temperatura de queima promova a densificação dos grãos e incremente a resistência mecânica da estrutura, ela reduz a porosidade aberta e o fluxo permeado devido ao fechamento progressivo dos poros. A análise comparativa evidencia que a alumina requer temperaturas mais elevadas (superior que 1400 ºC), enquanto o caulim atinge o equilíbrio ideal para filtração em patamares intermediários (1300 ºC a 1400 ºC) (Esham *et al*, 2024; Hubadillah *et al,* 2017). Por sua vez, o pentóxido de nióbio destaca-se por atingir seu pico de resistência mecânica (111,9 MPa) em uma janela térmica reduzida de 1300 °C, sendo limitado por um fenômeno de ductilidade e perda de rigidez ao atingir 1350 °C (Ferreira *et al*, 2019).

Morfologia e Microestrutura

A morfologia dos materiais cerâmicos constitui um fator determinante para a compreensão e o aprimoramento dos processos de fabricação de fibras ocas, influenciando parâmetros críticos como a densificação e a temperatura máxima de sinterização (Ferreira *et al*, 2018; Liu *et al,* 2013).

A microestrutura das fibras dos três materiais cerâmicos é definida pela presença de microcanais, camadas esponjosas (*sponge-like*) e pelo crescimento de "necks" de sinterização, fenômenos que ocorrem em etapas distintas do processamento (Terra *et al*, 2019; Aziz *et al*, 2019). Os microcanais são vazios alongados gerados por instabilidades interfaciais durante a extrusão (Terra *et al.*, 2019; Aziz *et al.*, 2019). Quando o solvente da suspensão cerâmica entra em contato com o agente coagulante (não-solvente), este último penetra na suspensão, gerando canais à medida que a fase polimérica se solidifica, processo resultante das diferenças de viscosidade, densidade e tensão interfacial entre os dois fluidos (Terra *et al.*, 2019).

Por sua vez, a formação da camada esponjosa, ocorre pela introdução de um *air-gap* (distância entre o bico extrusor e o banho de coagulação) o qual promove a evaporação parcial do solvente na superfície externa da fibra, o que aumenta a viscosidade local da suspensão, inibindo a formação de macrovazios na superfície externa no exterior da fibra. Assim, a ampliação do *air-gap* eleva a taxa de evaporação do solvente, favorecendo, assim, o desenvolvimento de uma camada esponjosa densa e seletiva na periferia da fibra, enquanto os microcanais se desenvolvem a partir da face interna (lúmen) em contato direto com o coagulante interno (Aziz *et al.*, 2019).

A estrutura assimétrica da fibra oca, caracterizada por uma camada esponjosa de poros finos na região externa, foi utilizada por Magalhães *et al.* (2022) para a remoção de bactérias por meio dos mecanismos de exclusão por tamanho e sorção/adsorção na matriz cerâmica. Além disso, essa mesma morfologia demonstrou alta eficiência no estudo de Hubadillah *et al.* (2017) para a separação de emulsões de água e óleo, aproveitando a combinação entre porosidade reduzida e comportamento superhidrofílico do suporte.

Cabe ressaltar que os fenômenos de formação de macrovazios alongados ou filamentos manifestam-se de maneira análoga nas matrizes de alumina, pentóxido de nióbio e caulim (Ferreira *et al*, 2019; Hubadillah, 2020; Terra *et al*, 2019). Essa semelhança ocorre porque o mecanismo é governado essencialmente pelas propriedades físico-químicas da suspensão cerâmica (como viscosidade e tensão interfacial) em contato com o coagulante, e não por particularidades mineralógicas intrínsecas de cada pó (Esham *et al*, 2024).

Por outro lado, a formação dos "necks" de sinterização ocorre durante o tratamento térmico, consolidando a união física entre as partículas cerâmicas individuais em patamares térmicos inferiores ao seu ponto de fusão. A energia térmica faz com que os átomos das superfícies das partículas comecem a se difundir em direção aos pontos de contato físico. Essa migração atômica acumula matéria nessa junção estreita, criando uma "ponte" microscópica (Oliveira *et al*, 2019). À medida que o tempo e a temperatura avançam, essa ponte se alarga (crescimento do pescoço), eliminando a interface original e consolidando uma ligação química e mecânica contínua extremamente forte entre os grãos (Aziz *et al*, 2019).

Esse processo de consolidação estrutural leva à densificação do material, ao fechamento progressivo dos poros e ao encolhimento radial da fibra. Assim, embora temperaturas mais altas resultem em membranas mecanicamente mais fortes, o fechamento dos poros interconectados reduz a porosidade total e, consequentemente, a permeabilidade ao fluxo (Aziz *et al* 2019; Liu *et al*, 2013). A fim de esclarecer essas particularidades térmicas, os próximos tópicos abordarão individualmente as janelas de sinterização da alumina, do pentóxido de nióbio e do caulim.

Alumina: a formação de "necks" de sinterização e a subsequente consolidação estrutural exigem temperaturas de tratamento térmico significativamente elevadas, tipicamente superiores a 1500 °C, estendendo-se geralmente entre 1400 °C e 1600 °C (Aziz *et al* 2019). Essa alta demanda térmica está diretamente associada ao

elevado ponto de fusão do óxido de alumínio, que gira em torno de 2050 °C (Esham et al, 2024). Ao atingir patamares entre 1400 °C e 1500 °C, a atuação dos mecanismos de difusão por contorno de grão e de rede promove a aproximação e a coalescência das partículas cerâmicas, estimulando o crescimento dos "necks" de sinterização e a consequente densificação da parede da fibra (Oliveira et al., 2019).

Caulim: A formação inicial de pescoços (necks) de sinterização e a união preliminar entre as partículas de caulim ocorrem na temperatura de 1300 °C (Magalhães *et al*, 2022). No entanto, a evolução principal desse processo (caracterizada pelo crescimento efetivo dessas pontes de ligação, densificação da estrutura cerâmica e fechamento de poros) desenvolve-se predominantemente na faixa entre 1400 °C e 1500 °C (Hubadillah *et al*, 2019). É nessa janela térmica mais elevada que ocorre a fusão parcial e a coalescência intensa das partículas, resultando na eliminação de pequenos poros e no aumento expressivo da resistência mecânica da fibra de caulim (Hubadillah *et al*, 2020).

Pentóxido de Nióbio: especialmente, o principal motivo de o pentóxido ser um material promissor para a indústria química, reside na particularidade estrutural observada apartir de 1300 °C. Especificamente, ao colocarmos um air-gap de 5cm, o composto inibe a formação de filamentos no exterior da fibra durante a extrusão. Ao sinterizá-las a uma temperatura de 1300 ºC, o óxido de nióbio se transforma em morfologias parecidas com agulhas (no caso, os "necks") no exterior da fibra e, no interior da fibra, esferas sólidas e fortemente aglomeradas, promovendo a densificação. Por isso, ao atingir a temperatura de 1350 °C, a fibra é totalmente densificada, embora apresente perda de resistência mecânica devido ao comportamento dúctil do material próximo ao seu ponto de fusão (Ferreira et al, 2019).

Ou seja, o que irá determinar se a matriz cerâmica desenvolverá uma morfologia de agulhas ou de esferas aglomeradas são as condições às quais o fabricante expõe a matéria-prima. Uma vez que existe a possibilidade de o material se expandir através da evaporação do solvente proporcionada pelo air-gap, formam-se os cristais em formato de agulha. Por outro lado, se a fibra entrar em contato diretamente com a água e ocorrer a formação de microcanais, essa região não terá espaço interfacial para desenvolver outra estrutura além da de esferas aglomeradas (Ferreira *et al*, 2019).

A tabela 5 reúne os principais aspectos morfológicos e microestruturais que dispõe dos fatores de fabricação e as suas consequências na produção das fibras.

Tabela 5 – Influência dos parâmetros do processo na microestrutura e nas propriedades das membranas cerâmicas.

Aspecto Morfológico	Condições de fabricação	Morfologia resultante	Especificidades de cada material cerâmico
Região de microcanais	Contato direto da suspensão com o fluido coagulante	Aumenta a permeabilidade hidráulica da fibra	Comum aos 3 materiais cerâmicos
Camada esponjosa	Uso do air gap (evaporação prévia do solvente no ar)	Matriz porosa densa na periferia	Comum aos 3 materiais cerâmicos
Densificação ("necks")	Sinterização em altas temperaturas (difusão atômica). Temperaturas específicas para cada matéria-prima	Fechamento dos poros e resistência mecânica	Alumina: 1500 ºC Caulim: 1300 ºC Pentóxido de nióbio: 1300 ºC

Fonte: Ferreira *et al*, 2019; Hubadillah *et al*, 2019; Oliveira *et al*, 2019.; Terra *et al,* 2019; Magalhães *et al, 2022;* Aziz *et al,* 2019.

Viabilidade Econômica e Matéria-Prima

Um dos principais obstáculos para a viabilidade comercial da tecnologia de membrana cerâmica é o alto custo da alumina. Embora seja o material mais utilizado e apresente desempenhos consolidados, seu valor de mercado é estimado em aproximadamente US$ 250/kg, o que impõe restrições à produção industrial em larga escala (Hubadillah *et al*, 2020).

Em contraposição, o pentóxido de nióbio surge como uma alternativa estratégica e tecnicamente promissora. Derivado do nióbio bruto, matéria-prima na qual o Brasil detém mais de 98% das reservas mundiais, seu uso torna-se economicamente atrativo e promissor para o cenário tecnológico nacional. Nesse mesmo viés de baixo custo, o caulim apresenta-se como uma das

matérias-primas mais viáveis, com custo estimado de apenas US$ 15/kg (Hubadillah *et al*, 2020).

A viabilidade técnica do pentóxido de nióbio e do caulim é potencializada não só pelo custo do pó, mas pela eficiência energética no processo de fabricação. Enquanto a alumina pura requer temperaturas de sinterização de até 1600 °C para consolidar sua estrutura, o caulim e o nióbio podem ser processados em níveis mais baixos, entre 1200 °C e 1300 °C, redução significativa do consumo de energia e do custo operacional final das membranas (Magalhães *et al*, 2022; Ferreira *et al*, 2019).

Evidencia-se, portanto, a necessidade imperativa de desenvolver e otimizar parâmetros de fabricação para materiais cerâmicos alternativos à alumina, visando a real viabilização industrial das membranas de fibra oca.

A tabela 6 detalha a comparação entre os custos, procedências e demandas térmica:

Tabela 6 – Relações de custo e de cada material.

Fatores que afetam o custo da fibra	Alumina (Al_2O_3)	Caulim ($Al_2Si_2O_5$)	Pentóxido de Nióbio (Nb_2O5)
Custo estimado da Matéria-Prima	US$ 250/kg	US$ 15/kg	US$ 50/Kg
Procedência e reservas brasileiras	Importada	Mineral abundante	98% das reservas mundiais
Consumo energético na queima	1400 ºC a 1500 ºC	1200 ºC a 1300 ºC	Máximo 1300 ºC

Fonte: Hubadillah *et al*, (2016) (2020); Esham *et al*, 2024; Magalhães *et al*, 2022; Ferreira *et al,* 2019.

CONCLUSÃO

Com base nas evidências bibliográficas, a aplicação de fibras ocas cerâmicas direciona-se a diversos setores industriais, sendo a escolha do material um fator determinante para a viabilidade do sistema. Concluiu-se que, embora a alumina se consolide como um material de referência devido ao seu desempenho técnico e sua estabilidade consolidada, destacada no texto, nota-se que, em comparação com os outros materiais, ela apresenta o maior custo de mercado e maior demanda energética para a sinterização das fibras, podendo chegar atingir até 1600º para a densificação total (Hubadillah *et al*, 2020). Por outro lado, o caulim e o pentóxido de nióbio, emergem como alternativas mais econômicas e com propriedades térmicas promissoras em relação à alumina. Contudo, por estarem em fase de desenvolvimento, ainda demandam estudos complementares para sua efetiva consolidação industrial. (Magalhães *et al*, 2022; Ferreira *et al*, 2019). Vale destacar que esta revisão bibliográfica foi limitada à base de dados ScienceDirect. Assim, recomenda-se que estudos futuros ampliem o escopo da busca, incluindo outras bases de dados científicas relevantes, a fim de proporcionar uma visão mais abrangente e representativa da literatura disponível sobre o tema.

A viabilidade de obtenção e conformação das fibras, depende do controle rigoroso da morfologia assimétrica, caracterizada pela coexistência de uma camada esponjosa (*sponge-like*) e microcanais (*finger-likes*). formação dessas estruturas, juntamente com o crescimento de pescoços “necks” devido à sinterização, impacta diretamente na porosidade e na resistência mecânica, definindo a capacidade de retenção de partículas com fluxo permeado. Somado a isso, parâmetros adicionais como a extrusão com *air-gap*, revelaram-se cruciais para inibir instabilidades interfaciais na superfície externa, melhorando a performance seletiva e a eficiência para separações complexas. (Aziz *et al*, 2019; Ferreira *et al*, 2019; Hubadillah *et al*, 2019).

Em suma, o avanço no processamento de materiais inorgânicos desempenha um papel estratégico para a inovação industrial e para o desenvolvimento sustentável. Os dados analisados posicionam o caulim e o pentóxido de nióbio como alternativas promissoras para a fabricação de fibras ocas cerâmicas. Contudo, essas matérias-primas de menor custo não visam a substituição irrestrita à alumina, mas sim à ampliação das opções tecnológicas.

Por fim, a transição para a escala industrial exigirá estudos detalhados sobre o a aplicação da extrusão e ensaios de longa duração para a permeação desejada, avaliando a sua vida útil. A otimização de parâmetros como a composição da suspensão e o controle rigoroso da atmosfera de sinterização permitirão que esses materiais deixem de ser apenas alternativas laboratoriais e se consolidem como o novo padrão de eficiência energética e econômica no mercado global de membranas cerâmicas.

REFERÊNCIAS

AZIZ, Mohd Haiqal Abd; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan; ISMAIL, Ahmad Fauzi; RAHMAN, Mukhlis Abdul; JAAFAr, Juhana; HUBADILLAH, Siti Khadijah; CHENG, Tai Zhong. Fabrication of ceramic hollow fibre membranes from aluminium dross waste for water purification. Malaysian Journal of Fundamental and

Applied Sciences, v. 15, n. 4, p. 483-488, 2019.

CARDOSO, Aline Maria de Jesus Machado; CARDOSO, Vicelma Luiz; REIS, Miria Hespanhol Miranda. Graphene oxide membranes coated on porous ceramic hollow fibers for the removal of pharmaceutical contaminants from wastewater. Open Ceramics, v. 21, p. 100750, 2025.

ESHAM, Mohamad Izrin Mohamad; AHMAD, Abdul Latif; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan; ADAM, Mohd Ridhwan. A comprehensive review on low-cost & eco-friendly ceramic hollow fiber membranes for oilfield-produced water treatment: Innovation, efficiency, challenges and future prospects. Journal of Water Process Engineering, v. 68, p. 106591, 2024.

FERREIRA, Eduardo de Paulo; BESSA, Lidiane Pereira; MAGALHÃES, Flávia de Santana; CARDOSO, Vicelma Luiz; REIS, Miria Hespanhol Miranda. Improved microstructure of asymmetric niobium pentoxide hollow fiber membranes. Journal of the European Ceramic Society, v. 39, p. 2436-2445, 2019.

FERREIRA, Eduardo de Paulo; BESSA, Lidiane Pereira; CARDOSO, Vicelma Luiz; REIS, Miria Hespanhol Miranda. Influence of sintering temperature on the morphology of ceramic hollow fibers prepared from niobium pentoxide. International Journal of Applied Ceramic Technology, v. 16, n. 2, p. 781-790, 2019.

HUBADILLAH, Siti Khadijah; HARUN, Zawati; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan; ISMAIL, Ahmad Fauzi; GANI, Paran. Effect of kaolin particle size and loading on the characteristics of kaolin ceramic support prepared via phase inversion technique. Journal of Asian Ceramic Societies, v. 4, p. 164–177, 2016.

HUBADILLAH, Siti Khadijah; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan; HARUN, Zawati; ISMAIL, Ahmad Fauzi; RAHMAN, Mukhlis A.; JAAFAR, Juhana; JAMIL, Siti Munira; MOHTOR, Nur Hamizah. Superhydrophilic, low cost kaolin-based hollow fibre membranes for efficient oily-wastewater separation. Materials Letters, v. 191, p. 119–122, 2017.

HUBADILLAH, Siti Khadijah; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan; ISMAIL, Ahmad Fauzi; RAHMAN, Mukhlis A.; JAAFAR, Juhana. A low cost hydrophobic kaolin hollow fiber membrane (h-KHFM) for arsenic removal from aqueous solution via direct contact membrane distillation. Separation and Purification Technology, v. 214, p. 31–39, 2019.

HUBADILLAH, Siti Khadijah; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan; RAHMAN, Mukhlis A.; ISMAIL, Ahmad Fauzi; JAAFAR, Juhana. Preparation and characterization of inexpensive kaolin hollow fibre membrane (KHFM) prepared using phase inversion/sintering technique for the efficient separation of real oily wastewater. Arabian Journal of Chemistry, v. 13, n. 1, p. 2349-2367, 2020.

LEE, Hong Joo; MAGNONE, Edoardo; PARK, Jung Hoon. Preparation, characterization and laboratory-scale application of modified hydrophobic aluminum oxide hollow fiber membrane for CO2 capture using H2O as low-cost absorbent. Journal of Membrane Science, v. 494, p. 143–153, 2015.

LI, Guoqiang; KUJAWSKI, Wojciech; VÁLEK, Robert; KOTER, Stanisław. A review - The development of hollow fibre membranes for gas separation processes. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 104, p. 103195, 2021.

LIU, Pengchao; ZHU, Yizheng; MA, Jinghong; YANG, Shuguang; GONG, Jinghua; XU, Jian. Preparation of continuous porous alumina nanofibers with hollow structure by single capillary electrospinning. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 436, p. 489-494, 2013.

MAGALHÃES, Flávia de Santana; CARDOSO, Vicelma Luiz; REIS, Miria Hespanhol Miranda. Incorporation of silver nanoparticles in a kaolin hollow fiber membrane for efficient removal of Enterobacter cloacae and Escherichia coli from aqueous solutions. Materials Chemistry and Physics, v. 287, p. 126279, 2022.

OLIVEIRA, Suelem Sonaly Lima; OLIVEIRA, Sandriely Sonaly Lima; FERREIRA, Rodholfo da Silva Barbosa; LIRA, Hélio de Lucena; SANTANA, Lisiane Navarro de Lima; ARAÚJO, Edcleide Maria. Development of hollow fiber membranes with alumina and waste of quartzite. Materials Research, v. 22, n. 5, e20190171, 2019.

TERRA, Natália Mazzarioli; MADRONA, Grasiele Scaramal; FERREIRA, Franz Berbert; CARDOSO, Vicelma Luiz; REIS, Miria Hespanhol Miranda. High Performance of Asymmetric Alumina Hollow Fiber Membranes for the Clarification of Genipap (Genipa americana L.) Fruit Extract. Food and Bioprocess Technology, v. 12, p. 27-38, 2019.

EIXO TEMÁTICO

Processos Físico-Químicos

10 trabalhos publicados

AVALIAÇÃO COMPARATIVA NA ADSORÇÃO DE CO_2 EM SIFSIX-3-Cu

[1]Amabile M. Chiele, [2]Felipe B. Silva e [3]Lucienne L. Romanielo

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Discente do curso de mestrado em Engenharia Química
[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: lucienne@ufu.br

RESUMO. A adsorção é um processo físico-químico utilizado em aplicações variadas, dentre elas a captura de CO_2, gerado como resíduo industrial principalmente a partir da queima de combustíveis fósseis. Diante desse cenário, os MOF representam uma classe de materiais bastante promissores frente aos adsorventes convencionais, uma vez que apresentam síntese direta e estrutura ajustável. A busca pelo MOF mais adequado para um determinado contexto pode ser bastante dispendiosa, pois requer tempo e investimento em experimentação. Dessa forma, a modelagem molecular apresenta ferramentas capazes de avaliar processos adsortivos de maneira precisa, por meio de simulações que permitem avaliar diversas alternativas para encontrar o material adequado para cada aplicação. Este trabalho teve como objetivo modelar a adsorção de CO_2 na MOF SIFSIX-3-Cu a partir de um modelo de átomos unidos (UA), permitindo a comparação direta com um modelo complexo de cinco sítios de interação e contribuições de polarização incorporadas ao metal da MOF. Para as simulações, foi utilizado o *software* Cassandra no ensemble Grande Canônico Monte Carlo (GCMC), e se adotou o campo de força OPLS+UFF com a regra de combinação de Lorentz-Berthelot (LB) para avaliar as interações interatômicas. A análise dos resultados mostrou que modelos simples não predizem de modo satisfatório a adsorção de CO_2 no MOF avaliado, evidenciando a necessidade de avaliar a inclusão de cargas ou efeitos de polarização.

Palavras-Chave: estruturas metalorgânicas, dióxido de carbono, modelagem, simulação molecular.

INTRODUÇÃO

As emissões de CO_2 na atmosfera devido, principalmente, à queima de combustíveis fósseis, demonstram a necessidade de desenvolver novas tecnologias de Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS) em diferentes cenários. Nesse contexto, as estruturas metalorgânicas (MOF) surgem como uma alternativa promissora para a adsorção desse fluido, gerado como resíduo no setor industrial (Mahajan; Lahtinen, 2022).

MOF são materiais cristalinos porosos formados pela reação entre íons metálicos e moléculas orgânicas. Esses materiais apresentam alta flexibilidade estrutural, elevada área de superfície e são quimicamente estáveis, de modo que podem ser utilizados em diversas aplicações, como catálise, remoção de contaminantes ambientais e adsorção de dióxido de carbono (Mahajan; Lahtinen, 2022), que é o foco deste trabalho.

A simulação molecular é uma ferramenta robusta promissora para a análise de processos adsortivos em diferentes aplicações, reduzindo a necessidade de experimentação (Finamor, 2023). Por meio de *softwares*, como o Cassandra, que utiliza o ensemble Grande Canônico Monte Carlo (GCMC), é possível fixar os parâmetros de potencial químico, temperatura e volume, a fim de modelar computacionalmente fenômenos físico-químicos (Shah et al., 2017).

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar uma modelagem da adsorção de CO_2 na MOF SIFSIX-3-Cu por meio de uma abordagem de átomos unidos (UA) proposto por Iwai et al. (1997), que representa o CO_2 como uma molécula esférica sem carga distribuída entre os átomos de carbono e oxigênio. Ademais, o metal presente na MOF foi descrito sem o efeito de polarização implementado por Forrest et al, (2019), resultando em uma abordagem simplificadora. Esse sistema foi avaliado com a regra de combinação de Lorentz-Berthelot (LB) e os resultados da simulação foram comparados com dados experimentais de Shekhah et al. (2014) e computacionais modelados por Forrest et al. (2019).

Na modelagem adotada como comparação, o dióxido de carbono apresenta cinco sítios de interação, em que são consideradas as cargas eletrostáticas em torno dos átomos de carbono e oxigênio. Ademais, há a representação de nuvens eletrônicas em torno do sítio

metálico da MOF, contabilizando efeitos de polarização.

A regra LB é utilizada no cálculo de interações entre pares de átomos distintos, fornecendo parâmetros de mistura a partir dos potenciais das substâncias puras (Santos, 2024). A Equação (1) representa a regra de Lorentz, enquanto a Equação (2) mostra a regra de Berthelot.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (1)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2)$$

Em que ε_{ij} representa o parâmetro de energia e σ_{ij} o de distância entre os átomos. Essa regra de combinação aplica o conceito de potencial de Lennard-Jones, que descreve a energia de interação entre dois átomos em função da distância entre seus raios (Lenhard; Stephan; Hasse, 2024).

METODOLOGIA

Para a avaliação do modelo UA na adsorção de CO_2 em SIFSIX-3-Cu foi utilizado o *software* de simulação molecular Cassandra, em que se aplica o ensemble GCMC. Este método tem como objetivo atingir o equilíbrio termodinâmico, fixando as variáveis de temperatura, volume e potencial químico até que a energia química do sistema seja mínima, adotando o potencial de Lennard-Jones para as interações não ligadas.

As simulações de fase gasosa foram realizadas com pressão na faixa de 0,00003 a 1,14 bar e temperatura de 298K, utilizando os dados experimentais obtidos por Shekhah et al. (2014). Nessa etapa, foi utilizado um raio de corte igual a 40% da caixa de simulação, garantindo no mínimo 100 moléculas de CO_2 por teste. Já para as simulações de adsorção, foi adotado um raio de corte de 13Å.

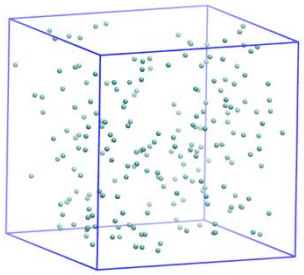
Para a reprodutibilidade dos resultados, a simulação foi conduzida em triplicata, com a utilização de 1 milhão de passos de equilibração e de produção na fase gasosa e 1 milhão de passos nas simulações de adsorção. A fim de verificar a quantidade de moléculas adsorvidas em cada potencial, calculou-se a média aritmética dos valores obtidos em cada corrida.

Para a construção das estruturas, foi utilizado o *software* Ovito (Open Visualization Tool) para o SIFSIX-3-Cu, gerando uma supercélula contendo 64 células unitárias, a partir dos dados cristalográficos reportados por Shekhah et al. (2014), e o *software* GaussView para o adsorvato, a partir do modelo de átomos unidos de Iwai et al. (1997). Além disso, o *software* Visual Molecular Dynamics (VMD) foi utilizado para a visualização do sólido.

Para a avaliação do modelo UA, foi aplicado o campo de força OPLS (Jorgensen et al., 1996) + UFF (Rappe et al., 1992) com a regra de combinação LB, a fim de replicar o modelo proposto por Forrest et al. (2019) sem incluir polarização no metal do sólido e com um modelo mais simples para o CO_2, que não contabiliza a contribuição de cargas eletrostáticas.

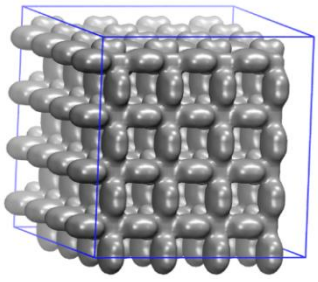
No modelo UA, representa-se o CO_2 como uma molécula esférica de sítio único, sem carga no fluido. A Figura 1 mostra a caixa de simulação com as moléculas de fluido, enquanto a Figura 2 ilustra a supercélula obtida na construção do adsorvente. A Tabela 1 explicita os parâmetros utilizados para cada átomo da molécula de SIFSIX-3-Cu.

Figura 1 – Átomos de CO_2 na caixa de simulação



Fonte: Autores (2026)

Figura 2 – Estrutura do MOF



Fonte: Autores (2026)

Tabela 1 – Parâmetros de átomos não ligados da MOF

	Átomo	σ [Å]	ε / kb [K]
OPLS	N	3,250	85,600
	C	3,550	35,250
	H	2,420	15,110
UFF	F	2,997	25,161
	Si	3,826	202,294
	Cu	3,114	2,5161

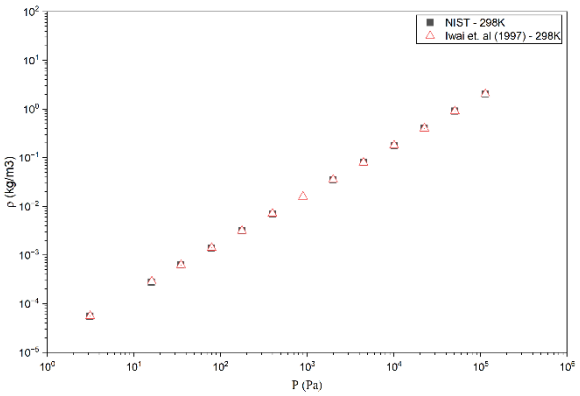
Fonte: Autores (2026).

Os dados de quantidade de moléculas adsorvidas obtidos na simulação com o modelo UA foram comparados aos valores experimentais reportados por Shekhah et al. (2014) e aos valores de simulação de Forrest et al. (2019), que aplica um campo de força de cinco sítios para o fluido, contabilizando cargas para os átomos e polarização em torno do cobre.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos dados obtidos com a simulação molecular para a fase gasosa, foi possível avaliar o comportamento da densidade do CO_2 em função da pressão do sistema para o modelo proposto por Shekhah et al. (2014). Esses valores foram então comparados aos dados fornecidos pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). A Figura 3 mostra o gráfico comparativo entre os valores de densidade da fase gasosa obtidos pela simulação molecular e os valores reportados pelo NIST para a mesma faixa de pressão.

Figura 3 – Gráfico comparativo da densidade em função da pressão

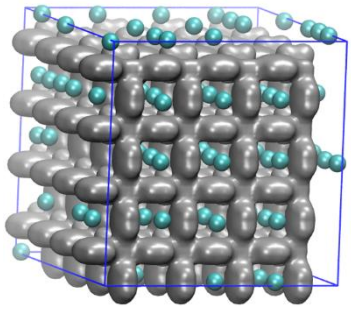


Fonte: Autores (2026).

A análise das curvas mostra que o modelo proposto por Iwai et al. (1997) descreve bem o comportamento do fluido na faixa de pressão adotada, com uma excelente concordância entre os valores da simulação e os extraídos do NIST.

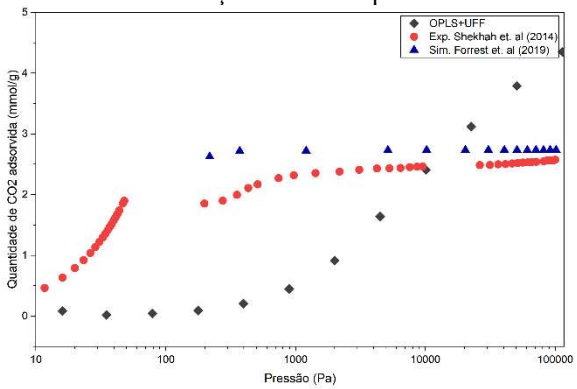
Com os valores de pressão em cada potencial químico, obteve-se a quantidade de moléculas de CO_2 adsorvidas em cada ponto. Esses valores foram, então, comparados aos dados experimentais e computacionais retirados da literatura. A Figura 4 ilustra a molécula de adsorvente com o adsorvato, enquanto a Figura 5 mostra o gráfico comparativo entre os dois modelos e os dados experimentais.

Figura 4 – MOF com CO_2 adsorvido



Fonte: Autores (2026).

Figura 5 – Isotermas de adsorção de CO_2, comparação entre simulações e dado experimental



Fonte: Autores (2026).

Analisando as curvas obtidas, verifica-se que o modelo UA sem o efeito de polarização do metal não prevê de modo satisfatório a adsorção de CO_2 em SIFSIX-3-Cu. Em baixas pressões, as simulações deste trabalho descrevem menores quantidades adsorvidas em relação aos dados experimentais, indicando que as interações adsorvente-adsorvato não estão adequadas.

Além disso, em altas pressões a quantidade adsorvida é superior à descrita pelos dados experimentais e simulados da literatura, o que demonstra maior aceitação de moléculas em um mesmo espaço. Esse fato pode estar associado à ausência de cargas eletrostáticas no fluido e ao efeito de polarização no metal do sólido.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi avaliado um modelo de átomos unidos para a predição de adsorção de CO_2 na estrutura metalorgânica SIFSIX-3-Cu sem a incorporação do efeito de polarização entre átomos. A análise dos resultados mostrou que o modelo utilizado prediz insatisfatoriamente as isotermas de adsorção, indicando um aumento da quantidade de moléculas adsorvidas à medida em que se eleva a pressão, sem que se atinja um platô semelhante ao descrito pelos dados experimentais e

simulados da literatura.

Assim, para estudos futuros, pretende-se avaliar diferentes modelos para a molécula de CO_2, incluindo cargas entre átomos e efeitos de polarização, conforme reportado na literatura. Ademais, serão avaliados outras MOF da família SIFSIX-3-M, a fim de validar modelos computacionais capazes de predizer de modo satisfatório a adsorção de CO_2 e verificar a influência do sítio metálico nesse processo, avaliando potenciais adsorventes para a captura de dióxido de carbono.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade Federal de Uberlândia, à Faculdade de Engenharia Química e ao Programa de Educação Tutorial pela oportunidade e apoio recebidos.

NOMENCLATURA

ε:	profundidade do poço de potencial	$[kJ/mol]$
σ:	diâmetro de colisão	[Å]
ε/kb :	profundidade do poço de potencial dividida pela constante de Boltzmann	[K]

REFERÊNCIAS

FINAMOR, M. Molecular modeling study of pristine and thermally modified ZIF-8: applications on carbon capture. Mestrado em Física—São Paulo: Universidade de São Paulo, 4 dez. 2023.

FORREST, K. A.; PHAM, T.; ELSAIDI, S. K.; MOHAMED, M. H.; THALLAPALLY, P. K.; ZAWOROTKO, M. J.; SPACE, B. Investigating CO_2 Sorption in SIFSIX-3-M (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) through Computational Studies. **Crystal Growth & Design**, v. 19, n. 7, p. 3732–3743, 3 jul. 2019.

IWAI, Y.; HIGASHI, H.; UCHIDA, H.; ARAI, Y. Molecular dynamics simulation of diffusion coefficients of naphthalene and 2-naphthol in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 127, n. 1–2, p. 251–261, jan. 1997.

JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **Journal of the american chemical society**, v. 118, n. 45, p. 11225-11236, 1996.

LENHARD, J.; STEPHAN, S.; HASSE, H. On the History of the Lennard-Jones Potential. **Annalen der Physik**, v. 536, n. 6, p. 2400115, jun. 2024.

MAHAJAN, S.; LAHTINEN, M. Recent progress in metal-organic frameworks (MOFs) for CO2 capture at different pressures. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108930, dez. 2022.

MAIA, R. A.; LOUIS, B.; GAO, W.; WANG, Q. CO2 adsorption mechanisms on MOFs: a case study of open metal sites, ultra-microporosity and flexible framework. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 7, p. 1118–1133, 29 jun. 2021.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY | NIST. Disponível em: <https://www.nist.gov/>.

RAPPÉ, Anthony K. et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. **Journal of the American chemical society**, v. 114, n. 25, p. 10024-10035, 1992.

SANTOS, J. T. Estudo de dinâmica molecular de surfactante brometo de dodecil-trimetil-amônio (DTAB) em interface heptano-salmoura. Mestrado em Física—São Paulo: Universidade de São Paulo, 3 set. 2024.

SHAH, J. K.; MARIN-RIMOLDI, E.; MULLEN, R. G.; KEENE, B. P.; KHAN, S.; PALUCH, A. S.; RAI, N.; ROMANIELO, L. L; ROSCH, T. W.; YOO, B.; MAGINN, E. J. Cassandra: An open source Monte Carlo package for molecular simulation. **Journal of Computational Chemistry**, v. 38, n. 19, p. 1727–1739, 15 jul. 2017.

SHEKHAH, O.; BELMABKHOUT, Y.; CHEN, Z.; GUILLERM, V.; CAIRNS, A.; ADIL, K.; EDDAOUDI, M. Made-to-order metal-organic frameworks for trace carbon dioxide removal and air capture. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, p. 4228, 25 jun. 2014.

XXVII JORNADA EM ENGENHARIA QUÍMICA
Universidade Federal de Uberlândia
21 a 26 de setembro de 2026
VII SEMANA DA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E QUÍMICAS DE CATALISADORES DE Ni EM DIFERENTES SUPORTES DE ALUMINA PARA REFORMA SECA DE METANO

[1]João Otávio Mazetti De Araújo, [2]Caroline Ortega Terra Lemos e [3]Carla Eponina Hori

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química da UFU
[2] Pós-doutoranda do Programa de Pós-graduação 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: joao.mazetti@ufu.br

RESUMO. A reforma seca de metano constitui uma alternativa promissora para a conversão de metano e dióxido de carbono em gás de síntese, agregando valor a gases de efeito estufa. Neste trabalho, foram avaliadas as características estruturais e catalíticas de catalisadores de níquel suportados em alumina, com adição de óxido de cério ou óxido de lantânio, preparados por impregnação seca. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, redução a temperatura programada, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura, além de serem submetidas a testes de reforma seca de metano a 800 °C por 19 horas. Os resultados indicaram a presença de níquel metálico após ativação e de aluminato de níquel em todos os catalisadores. O catalisador com óxido de cério apresentou a menor temperatura de redução. Nos testes catalíticos, o catalisador com óxido de lantânio apresentou o melhor desempenho, com conversões médias de metano e dióxido de carbono de 72,9% e 74,2%, respectivamente.

Palavras-Chave: catálise heterogênea, produção de hidrogênio, caracterização de catalisadores

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a consequente expansão das atividades industriais provocaram um contínuo aumento da demanda energética, resultando na dependência de fontes provenientes de combustíveis fósseis. Além da possibilidade de esgotamento dessas fontes a longo prazo, sua utilização contribui para com a emissão de gases de efeito estufa, agravando impactos ambientais (Nguyen *et al.*, 2024).

Nesse contexto, a reforma seca de metano (RSM) se destaca como uma alternativa promissora para a valorização de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), dois dos principais gases do efeito estufa. Por meio dessa reação, ambos são convertidos em gás de síntese, uma mistura de gás hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), a qual pode ser empregada na produção de combustíveis (Song *et al.*, 2023).

Apesar de seu potencial, a RSM apresenta alguns desafios. Devido à sua natureza altamente endotérmica, são necessárias elevadas temperaturas de operação. Além disso, reações paralelas como a decomposição do metano e a reação de Boudouard, podem ocasionar a deposição de filamentos de carbono sobre a superfície do catalisador, provocando sua desativação por obstrução dos sítios ativos (Lu *et al.*, 2024).

Catalisadores de níquel suportados em alumina (Al_2O_3) se configuram como bons candidatos para a RSM, devido à elevada atividade catalítica do níquel e à estabilidade térmica e mecânica fornecida pela alumina. A adição de promotores como óxido de cério (CeO_2) ao suporte pode favorecer a mobilidade de oxigênio na superfície do catalisador, contribuindo com a remoção do carbono sólido depositado (Marinho *et al.*, 2020). Similarmente, a adição de óxido de lantânio (La_2O_3) pode melhorar a adsorção de CO_2 e neutralizar a acidez da alumina (Grabchenko *et al.*, 2021).

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da adição de diferentes promotores ao suporte de alumina nas características estruturais e químicas de catalisadores de Ni, a fim de avaliar seus potenciais de aplicação para a reforma seca do metano.

METODOLOGIA

Preparação dos Catalisadores

Os três catalisadores foram preparados através do método de impregnação seca, sendo os catalisadores com adição de CeO_2 e de La_2O_3 ao suporte preparados através de impregnação sucessiva, de modo a obter 10% de níquel em massa. O suporte de alumina foi preparado por

calcinação de boemita (Sasol) em mufla a 850 °C durante 6 horas sob fluxo de ar comprimido.

O preparo do catalisador Ni/Al_2O_3 contou com nitrato de níquel hexahidratado (Vetec) como solução precursora a ser impregnada na alumina. Após a impregnação, a mistura foi seca em estufa a 120 °C por 2 horas e então calcinada em mufla a 800 °C por 4 horas.

Para os catalisadores $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ e $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$, as soluções precursoras de nitrato de cério amoniacal (Sigma-Aldrich) e nitrato de lantânio hexahidratado (Panreac), respectivamente, foram impregnadas no suporte de alumina, secas em estufa a 120 °C por 2 horas e então calcinadas a 800 °C durante 4 horas. Posteriormente, solução de nitrato de níquel foi impregnada sobre cada suporte modificado e as amostras foram novamente secas em estufa a 120 °C por 2 horas, seguido de calcinação sob fluxo de ar comprimido a 800 °C por 4 horas.

Ativação e Passivação

A redução dos catalisadores preparados foi realizada sob vazão de H_2 puro, a 30 mL/min e a 800 °C por um período de 2 horas. As amostras também foram submetidas a um processo de passivação sob fluxo de uma mistura de O_2/Argônio, seguindo a metodologia de Borges (2018).

Os catalisadores ativados e passivados foram avaliados por difração de raios X (DRX) para que picos da fase de níquel metálico fossem identificados. Em seguida, foram determinados o diâmetro médio dos cristalitos e a dispersão de níquel sobre o suporte com base na Equação 1 e na Equação 2, respectivamente.

$$d_{Ni} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

$$D_{Ni} = \frac{3MW_{Ni}}{N_A \cdot r_{Ni} \cdot A_{Ni} \cdot \rho_{Ni}} \quad (2)$$

Caracterização dos Catalisadores

Difração de Raios X (DRX). As análises de DRX para os três catalisadores foram realizadas em equipamento Shimadzu Lab X – XRD6000, sob radiação de CuKα, com ângulo de Bragg de 2θ de 25 a 75° e passo de 0,02° por segundo.

Redução a Temperatura Programada (TPR). As amostras de catalisadores frescos foram secas em 30 mL/min de argônio a 200 °C por 1 hora e então submetidas a redução em mistura H_2/argônio com vazão de 30 mL/min e rampa de 10 °C/min até 1000 °C.

Análise Termogravimétrica (ATG). Após os testes de reação catalítica, os catalisadores usados foram analisados por ATG em equipamento TGA-50 Shimadzu, sob atmosfera oxidante e com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras dos catalisadores usados foram previamente recobertas por ouro metálico em atmosfera de hélio e as micrografias foram realizadas com voltagem de 10kV.

Testes Catalíticos

Para os testes catalíticos, as amostras de catalisadores foram ativadas *in situ* em H_2 puro a 30 mL/min e a 800 °C durante 2 horas. A reação foi conduzida na mesma temperatura da ativação por um período de 19 horas com razão de alimentação CH_4:CO_2 de 1:1 e vazão total de reagentes de 100 mL/min. As conversões de reagentes e frações molares dos produtos foram determinadas a partir dos sinais obtidos por um detector de condutividade térmica (TCD) acoplado em cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-2014). As conversões foram calculadas pela Equação 3 e as frações molares pela Equação 4.

$$X_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} \quad (3)$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (4)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios X (DRX)

As fases cristalinas dos catalisadores, indicadas pela Figura 1, foram identificadas por meio de fichas cristalográficas disponíveis no programa SearchMatch.

Para o catalisador Ni/Al_2O_3 foram observados picos de óxido de níquel (NiO) para 2θ de 44,7° e picos de alumina (Al_2O_3) para 2θ de 31,9°, 45,6° e 66,5°. Para o catalisador $Ni/CeO_2/Al_2O_3$, picos relativos a óxido de cério (CeO_2) foram identificados para 2θ de 28,5°, 33°, 47,4° e 56,3°. No difratograma do catalisador $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$, foi possível observar picos de óxido de lantânio (La_2O_3) em 2θ de 28,7°, 30,2° e 45,4°. Para os três catalisadores, foram observados picos associados à fase de aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$) em 2θ de 37,4°.

O difratograma dos catalisadores passivados está apresentado na Figura 2. Foram identificados picos de níquel metálico (fase ativa) para 2θ de 44,1° e 51,6° para os três catalisadores, indicando efetividade da ativação. Tanto para catalisadores passivados e não passivados, foram identificados picos referentes a $NiAl_2O_4$.

Os resultados dos diâmetros e das dispersões de

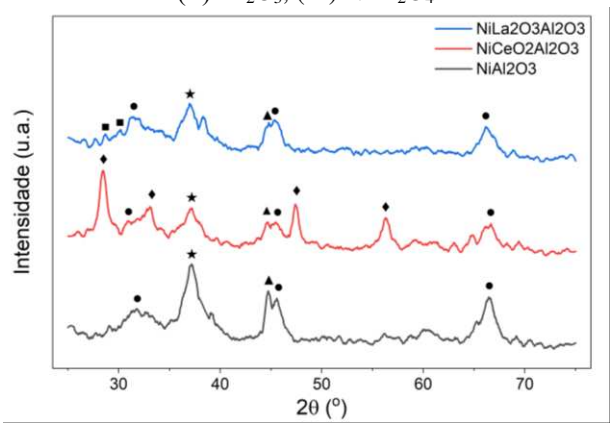
níquel calculados pela Equação 1 e pela Equação 2, respectivamente, estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Diâmetros e dispersões de níquel

Catalisador	d_{Ni} (nm)	D_{Ni} (%)
Ni/Al_2O_3	16	8
$Ni/CeO_2/Al_2O_3$	15	9
$Ni/La_2O_3/Al_2O_3$	15	9

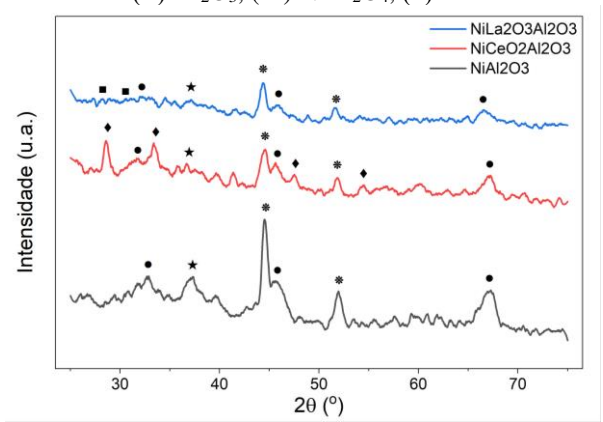
Fonte: autores (2026).

Figura 1 – Difratograma dos catalisadores sintetizados
Fases observadas: (●) Al_2O_3, (▲) NiO, (♦) CeO_2, (■) La_2O_3, (★) $NiAl_2O_4$



Fonte: autores (2026)

Figura 2 – Difratograma dos catalisadores passivados
Fases observadas: (●) Al_2O_3, (▲) NiO, (♦) CeO_2, (■) La_2O_3, (★) $NiAl_2O_4$, (⁕) Ni^0



Fonte: Autores (2026)

Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores são apresentados na Figura 3, na forma de sinal de consumo de H_2 em função da temperatura. Os valores de consumo experimental de H_2, obtidos pela integração dos perfis e normalizados pela massa de catalisador, são apresentados na Tabela 2.

O catalisador Ni/Al_2O_3 apresentou a maior temperatura máxima de redução, em aproximadamente 932 °C, indicando a presença de espécies de Ni^{2+} fortemente interagidas com a alumina. Esse comportamento pode ser associado à fase de aluminato de níquel $NiAl_2O_4$ identificada por DRX e a outras espécies Ni–O–Al, cuja redução ocorre em temperaturas elevadas devido à maior estabilidade da interação metal-suporte. Ainda, a calcinação a 800 °C pode ter favorecido a formação e a estabilização dessas espécies, contribuindo para o menor consumo experimental de H_2, de $5{,}52 \cdot 10^{-4}$ mols de H_2/g_{cat}, observado para este catalisador.

Para o catalisador $Ni/CeO_2/Al_2O_3$, a adição de CeO_2 promoveu maior redutibilidade do sistema, evidenciada pela menor temperatura máxima de redução em comparação aos demais materiais avaliados. De acordo com Ma *et al.* (2020), a adição de CeO_2 ao suporte pode modificar a interação $NiO\text{-}Al_2O_3$, favorecendo a redução de espécies de níquel fortemente interagidas com a alumina, incluindo as fases referentes a $NiAl_2O_4$. O catalisador também apresentou o maior consumo experimental de H_2, como conferido na Tabela 2. Para fins de comparação, os consumos teóricos de H_2 necessários para a redução completa de Ni^{2+} em Ni^0 e de Ce^{4+} em Ce^{3+} foram estimados em $1{,}70 \cdot 10^{-3}$ e $4{,}36 \cdot 10^{-4}$ mols de H_2/g_{cat}, respectivamente. Deve-se destacar, entretanto, que o perfil de TPR apresentado na Figura 3 pode incluir a contribuição associada à redução de Ce^{4+} em Ce^{3+}, de modo que esse valor representa uma estimativa aparente da redução da fase ativa de níquel.

Por fim, o catalisador $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$ apresentou temperatura máxima de redução em 912 °C e consumo experimental de H_2 de $9{,}47 \cdot 10^{-4}$ mols H_2/g_{cat}. A redução de temperatura e o aumento do consumo de H_2 quando comparado ao Ni/Al_2O_3 indicam que a adição de La_2O_3 pode ter modificado a natureza das espécies de Ni e sua interação com a matriz de Al_2O_3, tornando uma parcela dessas espécies mais acessível à redução. Entretanto, a elevada temperatura de redução indica presença de espécies de Ni fortemente interagidas com a alumina, incluindo as de caráter espinélio, bem como observado na análise de DRX.

Logo, a modificação com La_2O_3, melhorou a redutibilidade em relação ao Ni/Al_2O_3, mas apresentou efeito menos pronunciado que o observado com CeO_2.

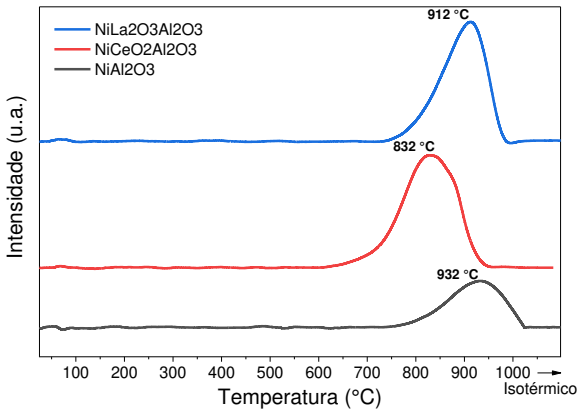
Para os três catalisadores, as elevadas temperaturas máximas de redução observadas pelos ensaios de TPR são condizentes com a alta temperatura empregada na etapa de calcinação (800 °C) durante a preparação das amostras.

Tabela 2 – Consumos de H_2 avaliados por TPR

Catalisador	H_2 consumido/g_{cat} (mol)
Ni/Al_2O_3	$5{,}52 \cdot 10^{-4}$
$Ni/CeO_2/Al_2O_3$	$1{,}13 \cdot 10^{-3}$
$Ni/La_2O_3/Al_2O_3$	$9{,}47 \cdot 10^{-4}$

Fonte: autores (2026).

Figura 3 – Redução dos catalisadores por temperatura



Fonte: Autores (2026)

Testes Catalíticos

Ao longo das 19 horas de reação, o catalisador $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ apresentou conversões médias de CH_4 e CO_2 de 57,5% e 66%, respectivamente, enquanto as frações molares médias de H_2 e CO foram de 19,9% e 46,2%. O maior consumo de CO_2 em relação ao CH_4 e a razão H_2/CO inferior a 1 podem estar associados à ocorrência da reação Reversa de Deslocamento Gás-Água, possivelmente favorecida pela natureza oxidante do CeO_2 (Marinho *et al.*, 2020).

Para o catalisador $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$, as conversões médias de CH_4 e CO_2 foram as mais altas dentre os três catalisadores avaliados, sendo de 72,9% e 74,2%, respectivamente. Ainda, as frações molares médias de H_2 e CO formados foram de 24% e 53,6%, respectivamente. As conversões praticamente idênticas de ambos os reagentes sugerem que a presença da Reversa de Deslocamento Gás-Água no meio reacional não é significativa. No entanto, a razão H_2/CO, similar ao $Ni/CeO_2/Al_2O_3$, foi menor do que 1, indicando a possível presença da reação reversa de Boudouard, a qual consome CO_2 e gera CO sem necessariamente formar mais H_2. Essa hipótese pode ser reforçada pela menor taxa de deposição de carbono do catalisador em relação aos demais, apresentada na Tabela 3. As altas conversões e a baixa formação de coque podem ser explicadas pela boa capacidade do óxido de lantânio de adsorver CO_2 e por sua basicidade, que ajuda a neutralizar a acidez do suporte e, como consequência, reduzir a deposição de carbono sólido (Grabchenko *et al.*, 2021).

Por fim, o catalisador Ni/Al_2O_3 apresentou conversões médias de CH_4 e CO_2 de 64,1% e 73,4%, respectivamente, e frações molares médias de H_2 e CO de 23% e 49,8%. A desproporção entre o consumo de reagentes e as frações molares dos produtos sugere a ocorrência da reação Reversa de Deslocamento Gás-Água. Ainda, apesar de apresentar elevada conversão de CH_4, apresentou a menor resistência à formação de coque dentre os três catalisadores.

Análise Termogravimétrica (ATG)

Os resultados da análise termogravimétrica para os catalisadores usados após os testes catalíticos estão dispostos na Tabela 3.

Foi observado que o catalisador Ni/Al_2O_3 apresentou a maior taxa de deposição de carbono, enquanto o $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$ apresentou a menor, indicando maior resistência à formação de coque na adição do óxido de lantânio ao suporte. O catalisador $Ni/CeO_2/Al_2O_3$, por sua vez, apresentou comportamento intermediário. O catalisador Ni/Al_2O_3 pode ter apresentado a maior taxa de deposição pelo fato de não possuir adições ao suporte capazes de mitigar a formação de coque, ao contrário dos catalisadores promovidos com CeO_2 e La_2O_3. O comportamento intermediário do catalisador com óxido de cério pode estar relacionado à maior mobilidade de oxigênio promovida pelo CeO_2 na superfície do catalisador, que favorece a remoção parcial do carbono depositado (Marinho *et al.*, 2020). Já a menor deposição de carbono observada para o catalisador contendo lantânio pode estar relacionada à maior basicidade do óxido de lantânio e à sua capacidade de favorecer a adsorção de dióxido de carbono, contribuindo para a remoção de espécies carbonáceas da superfície catalítica (Grabchenko *et al.*, 2021).

Tabela 3 – Taxas de deposição de carbono

Catalisador	Taxa de deposição (mg C/g_{cat}.h)
Ni/Al_2O_3	1,6620
$Ni/CeO_2/Al_2O_3$	1,4594
$Ni/La_2O_3/Al_2O_3$	0,4359

Fonte: autores (2026).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos catalisadores Ni/Al_2O_3, $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ e $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$ estão apresentadas nas Figuras 4, 5 e 6, respectivamente. Não foram observados filamentos de carbono nas regiões analisadas. Entretanto, os resultados de ATG indicaram deposição de carbono em diferentes taxas entre os catalisadores. Assim, a ausência de filamentos visíveis por MEV não implica

ausência de carbono depositado, podendo estar relacionada à quantidade avaliada ou à distribuição das espécies formadas em cada amostra.

Figura 4 – Microscopia do catalisador Ni/Al_2O_3

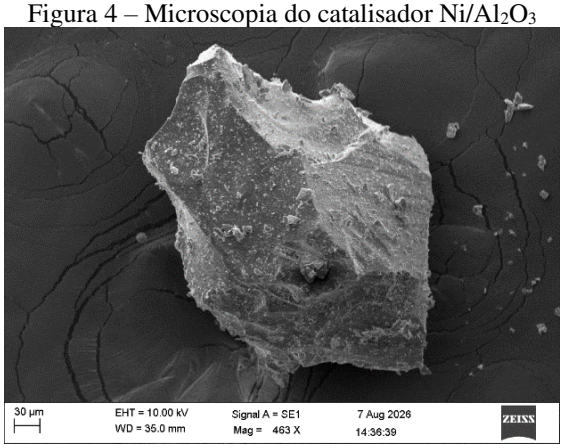


Figura 5 – Microscopia do catalisador $Ni/CeO_2/Al_2O_3$

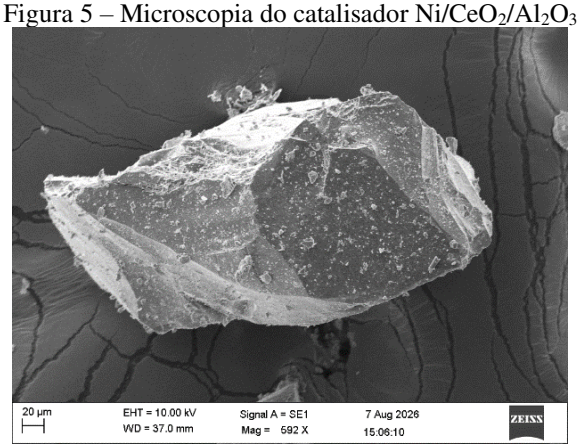
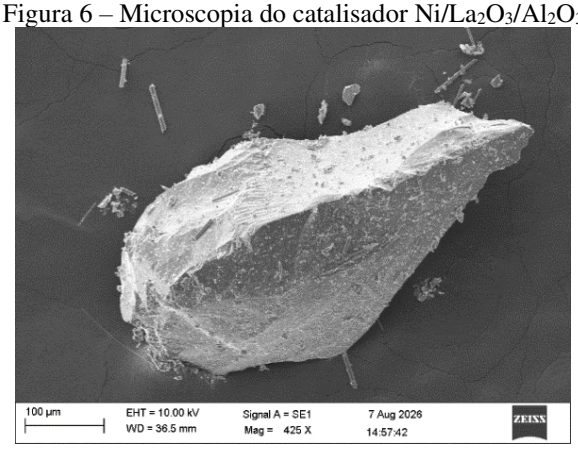


Figura 6 – Microscopia do catalisador $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$



CONCLUSÃO

A adição de CeO_2 e La_2O_3 alterou significativamente as propriedades dos catalisadores de Ni suportados em alumina. O CeO_2 favoreceu a redutibilidade do material, enquanto o La_2O_3 proporcionou as maiores conversões de CH_4 e CO_2 e a menor taxa de deposição de carbono. As análises de DRX, ATG e MEV confirmaram a formação da fase ativa de níquel metálico e a elevada resistência à formação de coque. Entre as amostras avaliadas, o catalisador $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$ apresentou o desempenho mais promissor para a reforma seca de metano, tanto em relação às conversões de reagentes, quanto à resistência à formação de coque.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Faculdade de Engenharia Química e à Universidade Federal de Uberlândia pela disponibilização da infraestrutura e dos recursos para a realização do trabalho e às fundações CNPq, CAPES e Fapemig.

NOMENCLATURA

θ:	ângulo de Bragg	[-]
A_{Ni}:	área superficial do átomo de níquel	$[m^2]$
λ:	comprimento de onda da radiação	[Å]
k:	constante de forma	[-]
N_A:	constante de Avogadro	$[mol^{-1}]$
X_i:	conversão de reagente i	[-]
ρ_{Ni}:	densidade de níquel metálico	$[g/m^3]$
d_{Ni}:	diâmetro do cristalito de níquel	$[g/m^3]$
y_i:	fração molar de i	[-]
GR:	grau de redução	$[mol^{-1}]$
β:	largura à meia altura do pico de difração	[nm]
MW_{Ni}::	massa molar de níquel	$[g/mol]$
n_{H2}:	número de mols de H_2 consumidos	$[mol]$

n_i:	número de mols de i	$[mol]$
n_{i0}:	número de mols iniciais de i	$[mol]$
n_T:	número de mols totais do sistema	$[mol]$
r_{Ni}:	raio do cristalito de níquel	$[nm]$

REFERÊNCIAS

BORGES, R.P., FERREIRA, R.A.R., RABELO-NETO, R.C., NORONHA, F.B., HORI, C.E. Hydrogen production by steam reforming of acetic acid using hydrotalcite type precursors. International Journal of Hydrogen Energy, 43, 7881-7892, 2018.

GRABCHENKO, M., PANTALEO, G., PULEO F., VODYANKINA, O., LIOTTA, L.F. Ni/La_2O_3 catalysts for dry reforming of methane: Effect of La_2O_3 synthesis conditions on the structural properties and catalytic performances. International Journal of Hydrogen Energy, 46, 7939-7953, 2021.

HUANG, H., LIU, W., CHEN, H., DANG, C., CAI, W. Dry reforming of methane over Ni/Al_2O_3 catalyst derived from partially reduced dendritic layered $NiAl_2O_4$. Fuel, 394, 135175, 2025.

LU, Z., SHI, Y., LI, C., SONG, J., GENG, G., SUNARSO, J., KAWI, S., YANG, N., TAN, X., LIU, S. Integrated syngas and nitrogen production in $La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ hollow fiber membrane reactor through oxidative CO2 reforming of methane. Separation and Purification Technology, 342, 126990, 2024.

MA, Y., MA, Y., LI, J., LI, Q., HU, X., YE, Z., WU, X., BUCKLEY, C., DONG, D. CeO_2-promotion of $NiAl_2O_4$ reduction *via* $CeAlO_3$ formation for efficient methane reforming. Journal of Energy Institute, 93, 3, p. 991-999, 2020.

MARINHO, A. L. A., TONIOLO, F. S., NORONHA, F.B., EPRON, F., DUPREZ, D., BION, N. Highly active and stable Ni dispersed on mesoporous CeO_2-Al_2O_3 catalysts for production of syngas by dry reforming of methane. Applied Catalysis B: Environmental, 281, 119459, 2020.

NGUYEN, D. L. T., TRAN, A. V., VO, D-V N., NGUYEN, H. T., RAJAMOHAN, N., TRINH, T.H., NGUYEN, T.L., LE, Q.V., NGUYEN, T.M. Methane dry reforming: A catalyst challenge awaits. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 140, 169-189, 2024.

SONG, Q., RAN, R., WU, X., SI, Z., WENG, D. Dry reforming of methane over Ni catalysts supported on micro- and mesoporous silica. Journal of CO_2 Utilization, 68, 102387, 2022.

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA EXTRAÇÃO DE PROTEÍNAS DE FOLHAS DA ORA-PRÓ-NOBIS (*PERESKIA ACULEATA* MILLER)

[1]Anna Laura T. A. Oliveira, [2]Lorranne Marins-Gonçalves, [2]Kristopher R. Dorneles e [3]Miria H. M. Reis

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

e-mail: anna.andreolo@ufu.br

RESUMO. A ora-pro-nóbis (Pereskia aculeata Miller) destaca-se pelo potencial como fonte vegetal de proteínas, embora a eficiência de sua recuperação dependa das características da matriz e das condições empregadas. Esta revisão bibliográfica analisou os principais métodos utilizados na obtenção de proteínas das folhas da espécie, abrangendo estratégias convencionais, assistidas e baseadas em fluidos pressurizados. Os estudos analisados indicaram boa obtenção da fração proteica para as extrações salina e alcalina, quando associadas a etapas posteriores de recuperação, e para a extração assistida por ultrassom. Estratégias como a extração assistida por enzimas, água subcrítica, fluido supercrítico e extração líquida pressurizada são alternativas que ainda encontram limitações operacionais. A comparação entre os métodos demonstrou que a escolha da estratégia deve considerar a quantidade de proteína obtida, as características da fração recuperada e sua adequação às etapas posteriores do processo.

Palavras-Chave: solubilização, recuperação proteica, rendimento, precipitação isoelétrica, mucilagem.

INTRODUÇÃO

A crescente busca por fontes alternativas de proteínas tem ampliado o interesse pelo aproveitamento de matrizes vegetais e pelo desenvolvimento de processos capazes de recuperar eficientemente suas frações proteicas. A obtenção dessas proteínas depende não apenas de sua concentração na matéria-prima, mas também das condições empregadas durante a extração, uma vez que fatores como o meio extrator e os mecanismos utilizados para promover a solubilização e a liberação dos compostos podem influenciar o rendimento e as características da fração obtida. Nesse contexto, diferentes estratégias convencionais e tecnologias emergentes vêm sendo investigadas para a extração e recuperação de proteínas vegetais (AKYÜZ et al., 2024).

Entre as matrizes vegetais de interesse, a ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata* Miller) tem ganhado bastante destaque, uma vez que suas folhas apresentam propriedades e potencialidades para o desenvolvimento de novos produtos (DA SILVA PORTO et al., 2022). Além das proteínas, sua composição inclui compostos bioativos, antioxidantes, fibras e mucilagem, que conferem à espécie potencial tecnológico, mas também evidenciam a complexidade da matriz a ser processada (DA SILVA PORTO et al., 2022; LIMA JUNIOR et al., 2013). A Figura 1 apresenta uma fotografia da ora-pro-nóbis, com destaque para suas folhas, que constituem a matriz de interesse do presente estudo.

Figura 1 – Folhas de ora-pro-nóbis (*P. aculeata*)



Fonte: Carreiro (2023).

A escolha do método de extração constitui uma etapa determinante para o aproveitamento da fração proteica de matrizes vegetais complexas. As estratégias empregadas podem basear-se em diferentes mecanismos de solubilização e separação, incluindo a modificação das condições de pH, o uso de soluções salinas e a aplicação de tecnologias capazes de intensificar os processos de extração (AKYÜZ et al., 2024).

Especificamente para a matriz foliar da *P. aculeata*, estudos têm investigado abordagens como a extração salina associada à precipitação isoelétrica, a extração alcalina e estratégias sequenciais envolvendo o emprego de fluidos comprimidos, visando à recuperação e ao aproveitamento de diferentes frações da matriz (MORAIS et al., 2019; COSTA et al., 2024; TORRES et al., 2022). Assim, as diferenças entre os princípios e as condições empregadas em cada abordagem podem influenciar a eficiência de recuperação e as características da fração proteica obtida.

A comparação entre essas estratégias torna-se particularmente relevante devido às características da matriz foliar da ora-pro-nóbis. A mucilagem pode ser coextraída com outros constituintes, aumentando a viscosidade do extrato e dificultando operações subsequentes de separação e processamento. Esse aspecto é especialmente importante em processos que envolvem filtração por membranas, nos quais a presença de compostos macromoleculares pode contribuir para a redução do fluxo e para a ocorrência de *fouling* (LIMA JUNIOR et al., 2013; MARTIN et al., 2017; SILVA et al., 2019). Logo, a avaliação dos métodos deve considerar tanto a solubilização das proteínas quanto as características do extrato e suas implicações para a recuperação e purificação.

METODOLOGIA

O presente trabalho consiste em uma revisão bibliográfica, de caráter qualitativo, realizada com o objetivo de analisar os diferentes métodos aplicáveis à extração e à recuperação de proteínas das folhas de ora-pro-nóbis (*P. aculeata*). O levantamento bibliográfico foi conduzido a partir de artigos científicos e documentos acadêmicos relacionados à composição da espécie, às características da matriz vegetal e às estratégias empregadas na extração, recuperação e purificação de proteínas de origem vegetal.

Nesse processo, foram priorizados estudos que abordassem diretamente a extração ou recuperação de proteínas das folhas de *P. aculeata*, bem como trabalhos relacionados aos princípios e mecanismos envolvidos nos métodos de extração de proteínas vegetais. Além disso, foram considerados estudos sobre a mucilagem presente na espécie, devido à sua influência sobre as características dos extratos e o comportamento da matriz durante os processos de extração.

Posteriormente, os trabalhos selecionados foram analisados considerando os princípios envolvidos em cada método, as condições operacionais empregadas e as estratégias utilizadas para promover a solubilização, a extração e a recuperação das proteínas. Quando disponíveis, também foram analisados parâmetros relacionados ao rendimento ou à eficiência de recuperação, bem como as características da fração obtida e as limitações associadas a cada abordagem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Panorama dos métodos de extração aplicáveis à recuperação de proteínas das folhas de ora-pro-nóbis

A recuperação de proteínas a partir de matrizes vegetais pode ser realizada por diferentes estratégias, cuja eficiência está relacionada tanto às características da matéria-prima quanto às condições empregadas durante o processamento. De modo geral, os métodos podem atuar por meio da modificação da solubilidade das proteínas, da desestruturação da matriz vegetal ou da intensificação da transferência de massa, abrangendo desde abordagens convencionais até tecnologias assistidas e processos baseados em condições específicas de temperatura e pressão (AKYÜZ et al., 2024).

Entre os métodos convencionais, destacam-se as extrações salina e alcalina, que podem ser associadas a etapas posteriores de recuperação, como a precipitação isoelétrica. Tecnologias assistidas, como o ultrassom e o emprego de enzimas, podem favorecer a liberação dos compostos presentes na matriz, enquanto técnicas baseadas no uso de fluidos e condições pressurizadas apresentam mecanismos distintos e possibilidades adicionais para o processamento e o fracionamento da biomassa (AKYÜZ et al., 2024; TORRES et al., 2022).

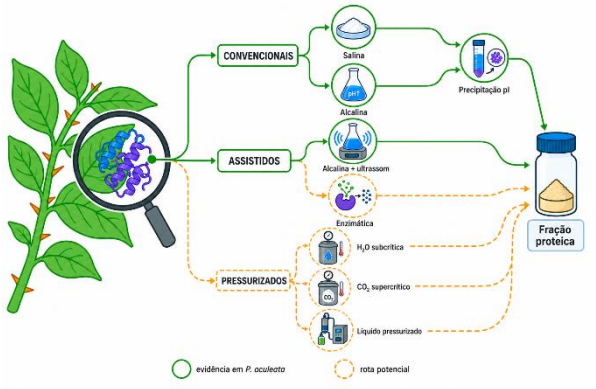
Para as folhas de *P. aculeata*, algumas dessas estratégias já foram avaliadas diretamente para a recuperação da fração proteica, incluindo as extrações salina e alcalina, a associação da extração alcalina ao ultrassom e a utilização de etapas de precipitação (MORAIS et al., 2019; COSTA et al., 2024). Por outro lado, a extração assistida por enzimas e os processos baseados em fluidos e condições pressurizadas apresentam potencial para o aproveitamento de outras matrizes vegetais, e sua aplicação específica à recuperação das proteínas da ora-pro-nóbis ainda demande maior investigação (AKYÜZ et al., 2024; TORRES et al., 2022).

Assim, a comparação entre os métodos deve considerar seus mecanismos, condições de aplicação e adequação às características da matriz. Esse aspecto é particularmente relevante para a ora-pro-nóbis, cuja composição, marcada pela presença de proteínas, fibras e mucilagem, pode influenciar o comportamento da matriz e as características do extrato obtido. Dessa forma, a eficiência dos métodos não deve ser avaliada apenas pela quantidade de proteína recuperada, mas também pelas características da fração obtida (DA SILVA PORTO et al., 2022; LIMA JUNIOR et al., 2013).

A Figura 2 apresenta um sumário ilustrativo dos principais métodos de extração e concentração de

proteínas a partir da matriz vegetal da ora-pro-nóbis.

Figura 2 – Representação esquemática dos métodos aplicáveis à extração e recuperação de proteínas das folhas de ora-pro-nóbis (*P. aculeata*). As linhas verdes indicam estratégias onde os experimentos foram conduzidos diretamente com a espécie de interesse desse estudo, enquanto as linhas âmbar representam rotas potenciais, já aplicadas com outros vegetais de composição macromolecular similar, e requerem investigação mais específica com a ora-pró-nobis.



Fonte: Os autores, 2026.

Métodos convencionais

Entre os métodos convencionais aplicáveis à obtenção de proteínas vegetais, destacam-se a extração salina e a extração alcalina, enquanto a precipitação isoelétrica pode ser utilizada como etapa complementar para a recuperação da fração previamente solubilizada (AKYÜZ et al., 2024).

Extração salina. A extração salina baseia-se na alteração da força iônica do meio pela adição de sais, modificando as interações entre as proteínas e o solvente. Em determinadas concentrações, essas alterações podem favorecer a solubilização das proteínas e sua transferência da biomassa para a fase líquida, enquanto concentrações mais elevadas podem promover o efeito oposto, reduzindo sua solubilidade e favorecendo sua precipitação. Esses comportamentos estão associados aos fenômenos de *salting in* e *salting out*, o que torna o tipo e a concentração do sal fatores determinantes para o desempenho do processo (AKYÜZ et al., 2024; ZHANG et al., 2025).

Costa et al. (2024) avaliaram diferentes condições de extração salina para a ora-pro-nóbis e demonstraram que a composição do meio influencia a obtenção da fração proteica. Além de sua utilização como meio extrator, os sais também podem atuar em etapas posteriores de recuperação. Morais et al. (2019) investigaram a utilização do *salting out* associada à precipitação isoelétrica para a recuperação das proteínas presentes no extrato foliar, evidenciando uma aplicação distinta daquela observada quando o meio salino é empregado diretamente na etapa de extração.

Assim, os sistemas salinos podem desempenhar funções diferentes ao longo do processamento das proteínas das folhas de ora-pro-nóbis. Enquanto determinadas condições podem favorecer a transferência das proteínas da biomassa para a fase líquida, outras podem contribuir para sua posterior separação e concentração a partir do extrato. Portanto, a avaliação dessa estratégia deve considerar o tipo e a concentração do sal, bem como a finalidade da etapa em que é empregada (MORAIS et al., 2019; COSTA et al., 2024).

Extração alcalina. A extração alcalina baseia-se na utilização de um meio com pH elevado para favorecer a solubilização das proteínas presentes na matriz vegetal. Em comparação com a extração salina, cuja eficiência está relacionada principalmente às alterações na força iônica promovidas pelo tipo e pela concentração dos sais, o meio alcalino modifica as condições de pH e as interações entre as proteínas e o meio aquoso, facilitando sua transferência da biomassa para a fase líquida. Por esse motivo, essa estratégia é amplamente empregada na obtenção de proteínas vegetais (AKYÜZ et al., 2024).

O desempenho do processo, entretanto, depende das condições empregadas. Fatores como o valor do pH, o tipo e a concentração do agente alcalino, o tempo de extração, a temperatura e a relação entre a biomassa e o solvente podem influenciar a quantidade de proteína solubilizada e as características da fração obtida. Dessa forma, condições mais intensas não necessariamente resultam em uma fração proteica de melhor qualidade, sendo necessário avaliar conjuntamente a eficiência de solubilização e as características do extrato (AKYÜZ et al., 2024; MAGALHÃES, 2025).

A aplicação da extração alcalina à ora-pro-nóbis foi investigada por Costa et al. (2024), que compararam diferentes condições de extração salina e alcalina. Os resultados evidenciaram que a composição do meio extrator exerce influência sobre a obtenção da fração proteica, demonstrando que os dois métodos atuam por mecanismos distintos e respondem de forma diferente às condições empregadas. Enquanto os sistemas salinos podem favorecer ou reduzir a solubilização das proteínas de acordo com a força iônica e a concentração do sal, a estratégia alcalina utiliza a elevação do pH como principal mecanismo para promover sua solubilização.

Após a etapa de extração, os extratos obtidos foram submetidos à precipitação isoelétrica para a recuperação da fração proteica, evidenciando que a eficiência do processo não depende exclusivamente da etapa de solubilização. A quantidade de proteína transferida para a fase líquida e sua posterior recuperação

devem ser consideradas de forma integrada, uma vez que diferentes condições de extração podem produzir extratos com características distintas (COSTA et al., 2024).

Além disso, uma maior solubilização proteica não deve ser avaliada apenas pela quantidade obtida. A composição da ora-pro-nóbis, caracterizada pela presença de fibras, mucilagem e outros constituintes, pode influenciar as características do extrato e favorecer a transferência simultânea de componentes não proteicos. Assim, a seleção das condições alcalinas deve considerar tanto a recuperação da fração proteica quanto as características do extrato produzido (DA SILVA PORTO et al., 2022; LIMA JUNIOR et al., 2013).

De maneira geral, os estudos analisados indicam que a extração alcalina apresenta aplicação direta à obtenção de proteínas da ora-pro-nóbis, especialmente quando integrada a etapas posteriores de recuperação. Seu desempenho depende da seleção e da combinação das condições operacionais, que devem ser avaliadas de acordo com as características da matriz e com os objetivos do processo (COSTA et al., 2024; AKYÜZ et al., 2024; MAGALHÃES, 2025).

Precipitação isoelétrica. A precipitação isoelétrica é empregada após a etapa de solubilização para recuperar as proteínas presentes no extrato. O processo ocorre por meio do ajuste do pH para valores próximos ao ponto isoelétrico das proteínas, condição em que sua solubilidade diminui e a agregação é favorecida, permitindo sua separação da fase líquida. Dessa forma, essa estratégia é particularmente relevante como etapa de recuperação e concentração da fração proteica previamente extraída (AKYÜZ et al., 2024; MAGALHÃES, 2025).

Para a fração proteica obtida a partir da ora-pro-nóbis, Morais et al. (2019) e Costa et al. (2024) empregaram a precipitação isoelétrica associada ao *salting out* para a recuperação das proteínas presentes no extrato foliar. Costa et al. (2024) também estudaram a precipitação isoelétrica após as etapas de extração salina e alcalina, evidenciando a integração entre as condições utilizadas para a solubilização e aquelas destinadas à recuperação da fração proteica. Assim, a eficiência do processo deve ser analisada considerando conjuntamente essas diferentes etapas (MORAIS et al., 2019; COSTA et al., 2024).

A precipitação isoelétrica possibilita a separação das proteínas presentes na fase líquida após sua solubilização, embora seu desempenho dependa das características do extrato e das condições empregadas, especialmente do pH de precipitação (AKYÜZ et al., 2024; MAGALHÃES, 2025). Para a ora-pro-nóbis, os estudos analisados demonstram que essa estratégia pode complementar os métodos convencionais e contribuir para a recuperação da fração proteica (MORAIS et al., 2019; COSTA et al., 2024; MAGALHÃES, 2025).

Métodos assistidos

Os métodos assistidos correspondem a estratégias em que a aplicação de tecnologias auxiliares é utilizada para intensificar os processos de extração. Essas abordagens podem favorecer a liberação dos compostos presentes na matriz vegetal e aumentar a transferência de massa entre a biomassa e o meio extrator, sendo empregadas como alternativas ou complementos aos métodos convencionais (AKYÜZ et al., 2024). Entre as estratégias discutidas nesta revisão, destacam-se a extração alcalina assistida por ultrassom e a extração assistida por enzimas, que utilizam mecanismos distintos para intensificar o aproveitamento dos constituintes presentes na matriz vegetal.

Extração alcalina assistida por ultrassom. A extração assistida por ultrassom utiliza ondas acústicas capazes de provocar a formação e o colapso de microbolhas no meio líquido, fenômeno conhecido como cavitação. Esse processo pode promover alterações na estrutura da matriz vegetal e intensificar a transferência de massa, facilitando o contato entre o solvente e os componentes presentes na biomassa. Como resultado, o ultrassom pode favorecer a liberação e a solubilização de compostos, sendo empregado como estratégia para intensificar processos de extração (AKYÜZ et al., 2024).

Quando associada à extração alcalina, essa tecnologia combina o efeito do meio de pH elevado sobre a solubilização das proteínas com a intensificação promovida pela cavitação. Enquanto o meio alcalino favorece a transferência das proteínas para a fase líquida, o ultrassom pode facilitar o contato entre o solvente e a matriz, contribuindo para a intensificação do processo.

Na ora-pro-nóbis, Costa et al. (2024) avaliaram essa associação em diferentes razões planta-solvente. A condição com ultrassom e razão de 1:20 apresentou o maior rendimento entre os tratamentos analisados, alcançando, em média, 27,42% de proteína extraída. Esse resultado evidencia que, para a matriz estudada, a combinação entre o meio alcalino, o ultrassom e uma maior relação solvente-biomassa favoreceu a obtenção da fração proteica.

A eficiência da tecnologia, entretanto, depende das condições empregadas durante o processo. Parâmetros como intensidade e tempo de aplicação do ultrassom, além da temperatura, do pH e da composição do meio extrator, podem influenciar a resposta da matriz e a quantidade de proteína recuperada (AKYÜZ et al., 2024). Assim, embora o estudo com ora-pro-nóbis demonstre o potencial do ultrassom como estratégia complementar à extração alcalina, a otimização conjunta dessas condições é determinante para o desempenho do

processo (COSTA et al., 2024; MAGALHÃES, 2025).

Extração assistida por enzimas. A extração assistida por enzimas utiliza agentes capazes de atuar sobre componentes estruturais da matriz vegetal, promovendo modificações que facilitam o acesso aos compostos de interesse. Dependendo da enzima empregada, o tratamento pode promover a degradação parcial de estruturas associadas à parede celular e favorecer a liberação da fração proteica presente na biomassa (AKYÜZ et al., 2024).

Essa estratégia depende da seleção adequada da enzima e do controle de variáveis como pH, temperatura, tempo e concentração enzimática, que podem influenciar a intensidade do tratamento e a liberação dos compostos (AKYÜZ et al., 2024). Para matrizes vegetais complexas, o emprego de enzimas pode possibilitar uma atuação direcionada sobre determinados constituintes, representando uma alternativa ou uma etapa complementar aos métodos convencionais.

No caso das folhas de ora-pro-nóbis, essa abordagem apresenta interesse devido à complexidade da matriz, que contém proteínas associadas a fibras, mucilagem e outros componentes (DA SILVA PORTO et al., 2022; LIMA JUNIOR et al., 2013). Entretanto, entre os estudos selecionados para esta revisão, ainda são limitadas os que são de fato aplicados a extração assistida por enzimas à recuperação da fração proteica de *P. aculeata*, em comparação com as disponíveis para a extração alcalina e para sua associação ao ultrassom. Assim, a técnica pode ser considerada uma alternativa promissora, mas sua aplicação específica à recuperação de proteínas da espécie ainda requer investigação.

Tecnologias baseadas em fluidos e condições pressurizadas

As tecnologias baseadas no emprego de fluidos e em condições específicas de temperatura e pressão constituem alternativas aos métodos convencionais de extração, podendo modificar as propriedades do meio extrator e intensificar a transferência de massa entre a matriz e o solvente. Nessas estratégias, as condições operacionais assumem papel fundamental, pois podem influenciar tanto a capacidade de extração quanto a seletividade do processo e as características dos compostos recuperados (TORRES et al., 2022; AKYÜZ et al., 2024). Entre as abordagens discutidas nesta revisão, destacam-se a extração com água subcrítica, com fluido supercrítico e a extração líquida pressurizada.

Água subcrítica. A extração com água subcrítica utiliza a água em condições de temperatura e pressão que permitem sua permanência no estado líquido acima do seu ponto normal de ebulição. Nessas condições, suas propriedades podem ser modificadas, favorecendo sua penetração na matriz e a solubilização de diferentes compostos (TORRES et al., 2022).

A principal particularidade dessa tecnologia está na possibilidade de alterar a capacidade de extração da água por meio das condições operacionais. O aumento da temperatura pode favorecer a transferência de massa e modificar a polaridade efetiva do meio, permitindo a recuperação de compostos com diferentes características físico-químicas (AKYÜZ et al., 2024; TORRES et al., 2022). Entretanto, as condições empregadas devem ser cuidadosamente controladas, especialmente quando o objetivo envolve compostos suscetíveis a alterações térmicas.

Para a recuperação de proteínas, essa tecnologia apresenta simultaneamente potencial e limitações. As condições pressurizadas podem favorecer a desestruturação da matriz e a liberação de seus constituintes, enquanto temperaturas elevadas podem afetar a estrutura e as propriedades funcionais das proteínas. Além disso, ainda são limitadas as indicações específicas sobre sua aplicação à recuperação da fração proteica de *P. aculeata*, o que reforça a necessidade de investigação específica (TORRES et al., 2022; AKYÜZ et al., 2024).

Fluido supercrítico. A extração com fluidos supercríticos utiliza substâncias submetidas a condições de temperatura e pressão superiores aos seus respectivos pontos críticos, nas quais passam a apresentar propriedades intermediárias entre líquidos e gases. Essas características podem favorecer a difusão do fluido na matriz vegetal e a transferência dos compostos para a fase extratora, sendo a técnica considerada uma alternativa para o aproveitamento de diferentes constituintes de matrizes naturais (TORRES et al., 2022).

Entre os fluidos empregados nessa tecnologia, o dióxido de carbono é amplamente utilizado devido às suas características físico-químicas e à possibilidade de ter sua capacidade de extração modificada pelas condições de operação. Entretanto, a eficiência da técnica está relacionada à natureza dos compostos de interesse e às propriedades do fluido utilizado, podendo ser necessário o emprego de cossolventes para favorecer a recuperação de substâncias com maior polaridade (TORRES et al., 2022; AKYÜZ et al., 2024).

Quanto a recuperação da fração proteica, a aplicação de fluidos supercríticos apresenta limitações relacionadas à própria natureza desses compostos. As proteínas apresentam características distintas de outros constituintes comumente recuperados por essa tecnologia, e sua baixa solubilidade em determinados sistemas supercríticos pode restringir a utilização do processo como uma estratégia direta de extração proteica. Dessa forma, essa abordagem pode apresentar maior

potencial como etapa integrada de processamento ou fracionamento da biomassa do que como método isolado para a recuperação da fração proteica (AKYÜZ et al., 2024; TORRES et al., 2022).

Para *P. aculeata*, os fluidos supercríticos apresentam interesse principalmente dentro de uma perspectiva de aproveitamento integrado da biomassa. Entretanto, a literatura ainda carece de resultados que indiquemde maneira específica a sua aplicação direta à recuperação proteica, de modo que seu potencial para essa finalidade deve ser interpretado como uma possibilidade de investigação (DA SILVA PORTO et al., 2022; TORRES et al., 2022).

Extração líquida pressurizada. A extração líquida pressurizada utiliza um solvente líquido submetido a condições elevadas de pressão e, geralmente, temperatura, capazes de intensificar o contato entre o meio extrator e a matriz vegetal. Essas condições podem favorecer a penetração do solvente e a transferência de massa, contribuindo para a recuperação de compostos presentes na biomassa (TORRES et al., 2022). O desempenho do processo, entretanto, depende das características da matriz, do solvente empregado e das condições operacionais utilizadas.

Em comparação com os métodos convencionais, a utilização de condições pressurizadas pode representar uma alternativa para intensificar o processo de extração. Entretanto, quando o objetivo é a recuperação de proteínas, o aumento da temperatura deve ser cuidadosamente avaliado, pois, embora possa favorecer a transferência de massa, também pode provocar alterações estruturais nos compostos recuperados (AKYÜZ et al., 2024; TORRES et al., 2022). Dessa forma, a eficiência da técnica não deve ser avaliada apenas com base na quantidade extraída, mas também nas características da fração proteica obtida.

A aplicação direta da extração líquida pressurizada à recuperação de proteínas ainda apresenta poucos relatos na literatura analisada. Seu interesse está relacionado, principalmente, ao potencial de aplicação em matrizes vegetais complexas e ao possível aproveitamento integrado de diferentes frações da biomassa. Entretanto, estudos específicos ainda são necessários para determinar em que condições essa tecnologia pode ser empregada na recuperação da fração proteica (TORRES et al., 2022; DA SILVA PORTO et al., 2022).

Comparação entre os métodos de extração e recuperação de proteínas

A análise dos métodos discutidos demonstra que as diferentes estratégias apresentam mecanismos e finalidades distintas. Os métodos convencionais atuam principalmente pela modificação das condições de solubilidade das proteínas, enquanto as tecnologias assistidas podem intensificar sua liberação a partir da matriz vegetal. Já os processos baseados em fluidos e condições pressurizadas apresentam possibilidades adicionais relacionadas à modificação das propriedades do meio extrator e ao processamento da biomassa (AKYÜZ et al., 2024; TORRES et al., 2022).

A Tabela 1 relaciona as potencialidades, limitações e evidências experimentais dos métodos de extração e recuperação de proteínas em *P. aculeata*.

CONCLUSÃO

A presente revisão bibliográfica evidenciou que a recuperação de proteínas das folhas de ora-pro-nóbis (*P. aculeata*) pode ser realizada por diferentes estratégias, cujos mecanismos e condições de aplicação influenciam a obtenção da fração proteica. Entre os métodos com resultados mais diretamente relacionadas à matriz estudada, destacam-se a extração salina, a extração alcalina, a precipitação isoelétrica e a associação da extração alcalina ao ultrassom.

A análise dos estudos demonstrou que a definição de uma estratégia adequada deve considerar não apenas a capacidade de promover a extração das proteínas, mas também as características da matriz e da fração obtida. Nesse contexto, métodos assistidos e tecnologias baseadas em condições específicas de temperatura e pressão apresentam potencial para o aproveitamento de matrizes vegetais, embora ainda sejam necessários estudos direcionados especificamente às proteínas das folhas de *P. aculeata*.

Assim, esta revisão contribui para a compreensão das potencialidades e limitações dos diferentes métodos e fornece subsídios para estudos experimentais voltados ao aproveitamento da fração proteica das folhas de ora-pro-nóbis.

Tabela 1 – Resumo dos métodos reportados para extração e recuperação de proteínas de ora-pro-nóbis

Método ou etapa	Potencialidades	Limitações	Resultados específicos deste estudo em *P. aculeata*	Referência
Extração salina	Procedimento simples e econômico; permite controlar a solubilidade das proteínas pela força iônica.	Desempenho dependente do tipo e da concentração do sal; pode exigir dessalinização posterior.	NaCl e Na_2CO_3, entre 0,1 e 1,0 mol L^{-1}, apresentaram desempenho inferior às extrações alcalinas.	(COSTA et al., 2024)
Extração alcalina	Favorece fortemente a solubilização; utiliza procedimento simples e reagentes acessíveis.	O pH elevado pode coextrair mucilagem, clorofila e polifenóis; exige neutralização e pode modificar propriedades proteicas.	Mais eficiente em pH 10. A razão planta-solvente 1:20 apresentou desempenho superior à razão 1:10.	(COSTA et al., 2024)
Extração alcalina assistida por ultrassom	Intensifica a transferência de massa e a ruptura da matriz vegetal; apresentou o melhor desempenho entre os tratamentos comparados.	Exige controle de frequência, tempo e temperatura; consumo energético e ampliação de escala devem ser avaliados.	A condição 1:20, pH 10 e ultrassom de 40 kHz foi a melhor, alcançando 27,42% (m/m) de proteína extraída em relação ao pó das folhas.	(COSTA et al., 2024)
***Salting out* e precipitação isoelétrica**	Permitem recuperar e concentrar proteínas previamente solubilizadas; utilizam reagentes acessíveis.	São etapas de recuperação, não de extração. Podem exigir dessalinização e condições severas, além de promover coprecipitação de clorofila e polifenóis.	Com $(NH_4)_2SO_4$, KCl e NaCl foram obtidos 66%, 58% e 62% de precipitação proteica nas concentrações ótimas. A condição mais efetiva envolveu 85 °C, $(NH_4)_2SO_4$ entre 0,8 e 1,0 mol L^{-1} e pH 1.	(MORAIS et al., 2019; COSTA et al., 2024)
Extração assistida por enzimas	Pode atuar seletivamente sobre componentes da parede celular e operar em condições moderadas.	Custo enzimático e necessidade de otimizar enzima, concentração, pH, tempo e temperatura.	Não se aplica	(AKYÜZ et al., 2024)
Água subcrítica	Utiliza água como solvente e permite recuperar frações polares após outras etapas de uma biorrefinaria.	Exige pressão e temperaturas elevadas, que podem modificar a estrutura e a funcionalidade das proteínas.	Água subcrítica a 150 e 185 °C proporcionou as maiores recuperações proteicas como terceira etapa de um processo sequencial.	(TORRES et al., 2022)
Extração com líquido pressurizado	Processo rápido, com polaridade ajustável e potencial para recuperação simultânea de proteínas e compostos bioativos.	Apresenta baixa seletividade proteica, possibilidade de coextração e necessidade de equipamento pressurizado.	Não se aplica	(DOS PASSOS et al., 2025a)
Extração com fluido supercrítico	Útil para remover previamente compostos lipofílicos e integrar uma sequência de biorrefinaria.	O CO_2 supercrítico apresenta baixa capacidade de solubilização direta de proteínas; requer elevada pressão.	Não se aplica.	(DOS PASSOS et al., 2025b)

Nota de comparabilidade dos resultados: Os percentuais não devem ser comparados diretamente. Costa et al. (2024) expressaram proteína extraída em relação ao pó das folhas; Morais et al. (2019), porcentagem de precipitação; e Dos Passos et al. (2025a), rendimento global do extrato e teor de proteína solúvel no extrato. A métrica, o denominador e a etapa do processo precisam permanecer explícitos.
Nota conceitual: *salting out* e precipitação isoelétrica são etapas de recuperação/concentração da proteína previamente solubilizada, e não métodos de extração da matriz foliar.

REFERÊNCIAS

AKYÜZ, A.; TEKİN, İ.; AKSOY, Z.; ERSUS, S. Plant Protein Resources, Novel Extraction and Precipitation Methods: A Review. *Journal of Food Process Engineering*, v. 47, e14758, 2024.

CARREIRO, J. Ora pro-nóbis: "um polivitamínico em forma de planta". *Grupo Estadão*, 2023.

COSTA, T. T.; COSTA, T. R. S.; CASTRO, D. B.; PEREIRA, T. M. C.; FRANÇA, H. S. Protein Concentrate Made from Ora-pro-nóbis Leaves. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, Curitiba, v. 67, e24230458, 2024.

DA SILVA PORTO, F. G.; CAMPOS, Â. D.; CARREÑO, N. L. V.; GARCIA, I. T. S. Ora-pro-nóbis leaves: properties and potentialities for the development of new products. *Natural Product Research*, v. 36, n. 18, p. 4821–4832, 2022.

DOS PASSOS, F. R.; FIORESE, M. L.; SILVA, E. A.; OLIVEIRA SANTOS JUNIOR, O. D.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C. D. Application of sequential extraction using pressurized fluids to obtain compounds from *Pereskia aculeata* leaves. *Plants*, v. 14, p. 1956, 2025.

LIMA JUNIOR, F. A.; CONCEIÇÃO, M. C.; RESENDE, J. V.; JUNQUEIRA, L. A.; PEREIRA, C. G.; PRADO, M. E. T. Response surface methodology for optimization of the mucilage extraction process from *Pereskia aculeata* Miller. *Food Hydrocolloids*, v. 33, n. 1, p. 38–47, 2013.

MAGALHÃES, J. L. C. Estudos de métodos alcalino/precipitação isoelétrica para extração e quantificação de proteína da farinha obtida das folhas da *Pereskia aculeata* Miller (ora-pro-nóbis): estratégias para valorização da ora-pro-nóbis como fonte proteica alternativa. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Uberlândia, Patos de Minas, MG, 2025.

MARTIN, A. A.; FREITAS, R. A.; SASSAKI, G. L.; EVANGELISTA, P. H. L.; SIERAKOWSKI, M. R. Chemical structure and physical-chemical properties of mucilage from the leaves of *Pereskia aculeata*. *Food Hydrocolloids*, v. 70, p. 20–28, 2017.

MORAIS, L. C.; NEVES, I. C. O.; BATISTA, G. A.; SILVA, M. L. M.; VALENTIM, T. T.; MÓL, P. C. G.; RESENDE, J. V.; THOMASI, S. S.; VERÍSSIMO, L. A. A. Protein recovery from Barbados gooseberry (*Pereskia aculeata* Miller) leaves by salting out and isoelectric precipitation. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, v. 18, n. 2, p. 419–430, 2019.

SILVA, S. H.; NEVES, I. C. O.; OLIVEIRA, N. L.; OLIVEIRA, A. C. F.; LAGO, A. M. T.; GIAROLA, T. M. O.; RESENDE, J. V. Extraction processes and characterization of the mucilage obtained from green fruits of *Pereskia aculeata* Miller. *Industrial Crops and Products*, v. 140, 111716, 2019.

TORRES, A. M. S.; MENDIOLA, J. A.; ÁLVAREZ-RIVERA, G.; MAZZUTTI, S.; IBÁÑEZ, E.; CIFUENTES, A.; FERREIRA, S. R. S. Protein valorization from ora-pro-nobis leaves by compressed fluids biorefinery extractions. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 76, 102926, 2022.

ZHANG, Y.; ROMAN, L.; KIRKENSGAARD, J. J. K.; CORREDIG, M. Effect of salt extraction on composition, structure, and thermal properties of pea protein. *Food Chemistry*, v. 486, 144650, 2025.

XXVII JORNADA EM ENGENHARIA QUÍMICA
Universidade Federal de Uberlândia
21 a 26 de setembro de 2026
VII SEMANA DA PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS MOLECULARES NA MODELAGEM DE HFCS SIMPLES PELA EQUAÇÃO SOFT-SAFT

[1]Hudson Breno M. de Oliveira, [2]Felipe B. Silva e [3]Lucienne L. Romanielo

[1] *Discente do curso de graduação em Engenharia Química*
[2] *Mestrando em Engenharia Química*
[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: hudson.oliveira@ufu.br

RESUMO. No contexto de processos industriais, a modelagem de fluidos refrigerantes, como os hidrofluorocarbonetos (HFCs), requer elevada precisão. Entretanto, a predição termodinâmica desses compostos é desafiadora devido à complexidade de suas interações intermoleculares. Este trabalho estuda a sensibilidade paramétrica utilizando a equação de estado soft-SAFT na sua versão não-associativa, avaliando a influência de seus parâmetros em diferentes fluidos. Na metodologia, avaliou-se de forma isolada os parâmetros moleculares de comprimento de cadeia (m), diâmetro do segmento esférico (σ) e energia dispersiva (ε/k_B) no equilíbrio de fases, via algoritmos na linguagem Python. O modelo foi eficiente para calcular com precisão as propriedades do composto apolar de referência (R-290). Já para os HFCs (R-32 e R-125), o ajuste empírico dos parâmetros clássicos foi insuficiente para corrigir os desvios notórios na predição das propriedades críticas. A equação não-associativa apresenta limitações matemáticas para fluidos polares e não contabiliza a energia ligada às forças intermoleculares, indicando a necessidade da implementação de um termo associativo.

Palavras-Chave: propriedades críticas, equação de estado, equilíbrio líquido-vapor

INTRODUÇÃO

Na indústria química, o processo de refrigeração está ligado ao uso de fluidos que possuem propriedades físico-químicas específicas, que lhes conferem a capacidade de absorver o calor de um sistema. Dessa forma, exige-se que durante o desenvolvimento e dimensionamento dessas operações, os dados obtidos na modelagem termodinâmica desses compostos sejam precisos. Atendendo a essas exigências, diferentes fluidos foram selecionados ao longo do desenvolvimento da indústria, levando em consideração não apenas a eficiência do processo, mas também a viabilidade econômica e critérios ambientais (Vilaseca *et al.*, 2010).

Impulsionada pela questão ambiental, a indústria passou por uma transição de fluidos refrigerantes, substituindo os antigos Clorofluorocarbonetos (CFCs) por outros compostos, como os Hidrofluorcarbonetos (HFCs), para reduzir a destruição da camada de ozônio. Apesar de solucionar o problema do ozônio, os HFCs são gases que representam um risco para o aumento do efeito estufa, acarretando o agravamento do aquecimento global. Essa atual limitação tem forçado a busca contínua por uma futura geração de fluidos refrigerantes naturais e de baixo impacto ambiental. Contudo, essa procura é dificultada pela necessidade de um fluido ideal que ofereça segurança, eficiência e baixo potencial de aquecimento global (GWP), fazendo com que a indústria recorra ao desenvolvimento de misturas *(blends)* complexas (Calm, 2008).

A modelagem desses gases HFCs e de misturas de gases refrigerantes é dificultada pela presença de características específicas tais como interações intermoleculares, polaridade e assimetria molecular. Esse impasse não é solucionado pelas equações de estado (EoS) cúbicas clássicas como a de Peng-Robinson, desenvolvida especificamente para hidrocarbonetos. Os compostos utilizados para a refrigeração atualmente demandam modelos matemáticos mais complexos desenvolvidas pela área da Mecânica Estatística, que levam em consideração a natureza do fluido, como as equações da família SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*). Os modelos da família SAFT foram construídos com base na Teoria de Perturbação de Wertheim, que contabiliza a energia ligada às interações intermoleculares com sítios de association específicos nos segmentos esféricos. Essa teoria relaciona as contribuições associativas com a energia

livre de Helmolhtz, que por sua vez, está vinculada a propriedades macroscópicas do sistema: a densidade molecular do composto e a temperatura (Chapman *et al.*, 1989).

Dentre as diversas vertentes da equação SAFT, propõe-se uma formulação que descreve os componentes como um sistema de segmentos esféricos de Lennard-Jones, em vez de esferas rígidas *(hard spheres)*, a equação soft-SAFT. Essa modificação substitui a rigidez do modelo clássico e permite que as interações entre as moléculas do fluido sejam modeladas de forma contínua. Assim, a soft-SAFT descreve os efeitos de associação que ocorrem a curto alcance e possibilita que forças intermoleculares de alta afinidade sejam reproduzidas no modelo matemático, como as ligações de hidrogênio (Blas e Vega, 1997).

Apesar da sua robustez em reproduzir os efeitos físicos de fluidos complexos, a precisão da soft-SAFT em prever propriedades termodinâmicas depende diretamente da calibração de seus parâmetros moleculares. Na sua variante não-associativa, são usados os três parâmetros clássicos (m, σ e ε/k_B), derivados do potencial de Lennard-Jones e otimizados de acordo com simulações moleculares (Blas e Vega, 1998). Ainda que o ajuste puramente empírico possa convergir com dados experimentais, este pode não refletir a termodinâmica do fluido ao suprimir efeitos associativos. Assim, torna-se necessária uma análise isolada de cada parâmetro para compreender a sua contribuição no modelo.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo realizar um estudo de sensibilidade paramétrica da equação de estado soft-SAFT, na sua versão não-associativa. Para isso, é avaliada individualmente a influência dos três parâmetros clássicos no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de um composto apolar de referência, o Propano (R-290), e de dois HFCs polares, o R-125 e R-32.

METODOLOGIA

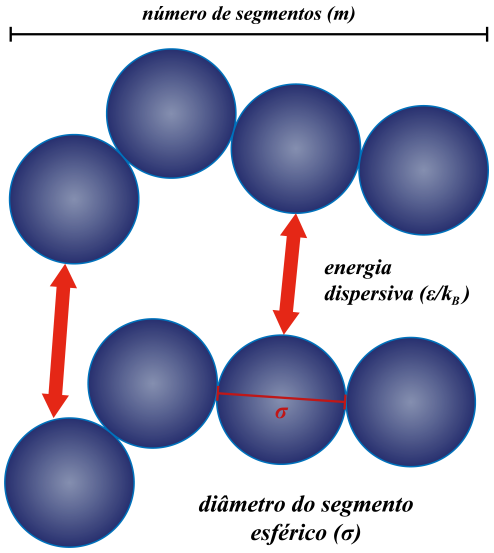
Nesse estudo, o equilíbrio líquido-vapor do hidrocarboneto de referência (R-290) e fluidos refrigerantes HFCs puros (R-32 e R-125) foi modelado utilizando a equação soft-SAFT na sua forma não-associativa. As equações da família SAFT são escritas em função da energia livre de Helmholtz, onde cada termo caracteriza uma contribuição microscópica da energia total. A equação a seguir pode ser utilizada para fluidos não-associativos (Pàmies e Vega, 2001):

$$\frac{A}{Nk_BT} - \frac{A^{ideal}}{Nk_BT} = \frac{A^{ref}}{Nk_BT} + \frac{A^{chain}}{Nk_BT} \quad (1)$$

onde N é o número de moléculas, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Cada termo contabiliza um tipo de energia, representado pelo sobrescrito.

O fluido é então modelado como um fluido de Lennard-Jones (LJ), onde o composto possui um comprimento de cadeia m (ou número de segmentos), formado por segmentos esféricos de diâmetro σ iguais com mesma energia de dispersão ε/k_B, conforme esquematizado na Figura 1. Esse modelo apresenta um bom ajuste aos dados experimentais por considerar fatores como a exclusão volumétrica e interações de atração e repulsão (Blas; Vega, 1998).

Figure 1: Representação esquemática dos parâmetros moleculares do modelo soft-SAFT não-associativo.



Fonte: Adaptado de Gross e Sadowski (2004).

O termo referente à energia livre ideal de Helmholtz advém da função de partição de um gás ideal Q^{ideal} e pode ser calculada a partir da expressão a seguir:

$$\frac{A^{ideal}}{Nk_BT} = \ln(\rho_m\Lambda^3) - 1 \quad (2)$$

onde ρ_m é a densidade molecular do componente e Λ é o comprimento de onda térmico de de Broglie.

O termo de referência contabiliza simultaneamente as interações das moléculas de um sistema, considerando-se um fluido de referência constituído por segmentos esféricos idênticos que interagem entre si a partir do potencial de LJ. Para o cálculo dessa parcela de energia utiliza-se a equação de estado modificada de

Benedict-Webb-Rubin, ajustada através de simulação molecular por Johnson et al. (1993).

A contribuição de energia intramolecular, referente à formação da molécula, é contabilizada assumindo que as moléculas sejam cadeias homonucleares que interagem também através do potencial de LJ. Convertendo esse potencial em energia de formação das ligações covalentes, é utilizada uma expressão escrita em termos da função de distribuição radial de contato do fluido de referência, g_{LJ}. Assim, o termo de cadeia pode ser dado como:

$$\frac{A^{chain}}{NkT} = (1-m)\ln(g_{LJ}) \tag{3}$$

Como visto na equação (3) acima, a função g_{LJ} é avaliada na distância de contato dos segmentos e é calculada a partir de uma extensão da equação de estado, ajustada por simulação molecular por Johnson et al. (1994).

Com a obtenção das equações e parâmetros necessários, foi implementado um algoritmo a partir do desenvolvimento de um código computacional na linguagem Python. A partir dessas equações é possível calcular propriedades termodinâmicas essenciais como Pressão e Fator de Compressibilidade (Z), utilizando derivadas algébricas. Para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor, foram usados métodos numéricos para a busca de raízes de um sistema de equações não-lineares, com a determinação de derivadas numéricas pelo Método das Diferenças Finitas. Os resultados obtidos pelo algoritmo foram exportados para uma planilha para posterior comparação com os dados de literatura.

Os dados experimentais de referência foram retirados do NIST (*National Institute of Standards and Technology*), que apresenta compilações de propriedades termofísicas dos refrigerantes estudados nesse trabalho. Os valores obtidos com o modelo e os dados experimentais foram utilizados para a construção dos gráficos que relacionam as propriedades termodinâmicas na região de equilíbrio de fases.

Os parâmetros originais foram retirados de ajustes da literatura e estão sumarizados na Tabela 1.

Table 1: Parâmetros moleculares do modelo Soft-SAFT não-associativo para os fluidos puros.

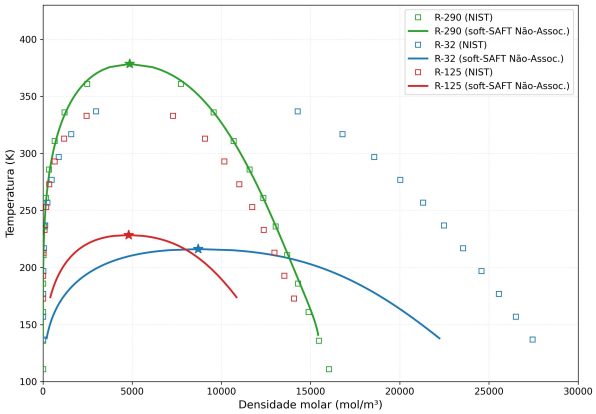
Fluido	m	σ (Å)	ε/k_B (K)	Referência
R-290 (Propano)	1,776	3,811	219,5	(Llovell; Vega, 2006)
R-32	1,321	3,529	144,40	(Albà; Vega; Llovell, 2020)
R-125	1,392	4,242	148,80	(Albà; Vega; Llovell, 2020)

Os parâmetros σ e ε/k_B foram individualmente ajustados em $\pm 10\%$, $+30\%$ e $+50\%$, gerando desvios na predição das densidades de saturação e temperatura crítica. Já o parâmetro m foi configurado para variar apenas em $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$, uma vez que, pertubações com valores maiores que esses distorcem o tamanho da molécula, gerando valores irreais para a função de distribuição radial de contato g_{LJ} e afetando no cálculo dos termos da soft-SAFT. A partir das curvas geradas, foi possível comparar com os dados experimentais e observar as alterações físicas geradas pela variação de cada parâmetro do fluido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da modelagem usando a equação possibilitaram a análise da influência de cada parâmetro no comportamento do fluido na região de saturação.

Figure 2: Comportamento dos fluidos R-32, R-125 e R-290 no equilíbrio de fases usando a soft-SAFT não-associativa.

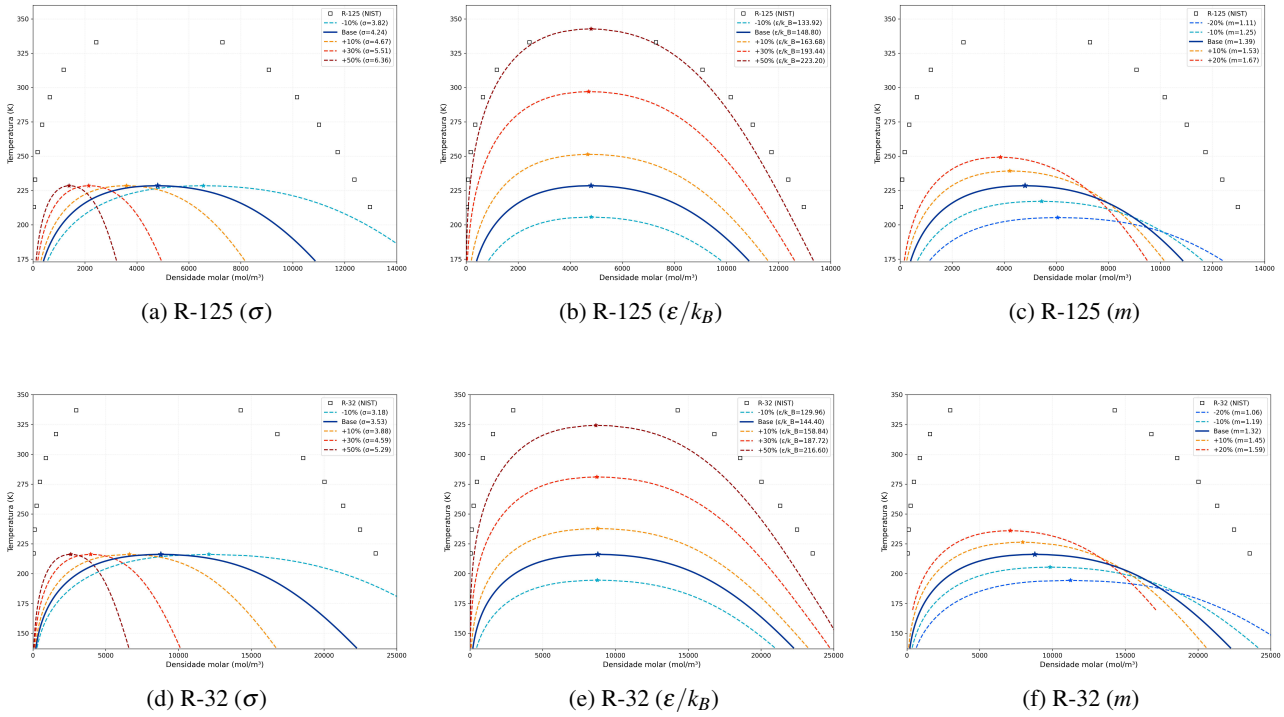


Fonte: o autor (2026).

A Figura 2 mostra ótima concordância entre o modelo soft-SAFT não-associativo com os dados experimentais do NIST em relação ao fluido R-290, com um desvio médio relativo absoluto (DMRA) de 0,57% para a fase líquida e 14,99% para a fase vapor. Isso indica que a equação descreve com elevada precisão, especialmente na faixa de maiores densidades. Essa concordância pode ser atribuída ao fato do Propano não apresentar interações intermoleculares de caráter polar, como a formação de ligações de hidrogênio ou dipolos, sendo bem descrita com os três parâmetros clássicos. Por outro lado, o modelo não-associativo subestima drasticamente a temperatura crítica do R-32 e R-125, apresentando um desvio expressivo com os dados experimentais.

Essa falha na predição das propriedades de saturação desses compostos evidencia a ausência de parâmetros que descrevam a forte interação entre as moléculas, bem como um termo que contabilize essa energia de associação.

Figure 3: Análise individual de cada parâmetro para o R-32 e R-125



(a) R-125 (σ) (b) R-125 (ε/k_B) (c) R-125 (m)

(d) R-32 (σ) (e) R-32 (ε/k_B) (f) R-32 (m)

Fonte: o autor (2026).

Através da variação percentual de cada parâmetro original, foi possível analisar a natureza de cada variável do modelo e qual a influência no cálculo das propriedades. Os resultados podem ser observados na Figura 3.

O diâmetro do segmento, representado por σ, mostrou influência especialmente na faixa de variação densidade molar dos compostos. As Figuras 3a e 3d demonstram que a redução desse parâmetro (curva de -10%) resulta em uma convergência melhor com a faixa de densidade molar dos dados experimentais. Isso ocorre uma vez que o parâmetro σ atua como o diâmetro de um segmento esférico e não é alterado com a variação da temperatura na teoria SAFT, definindo apenas o volume de exclusão do segmento esférico (Huang e Radosz, 1990). Com isso, ao diminuir percentualmente o valor desse parâmetro, torna-se evidente que o modelo não-associativo superestima o volume efetivo ocupado pelas cadeias, uma vez que não leva em conta as interações polares específicas presentes nos HFCs.

Diferentemente, o parâmetro de energia ε/k_B demonstrou impacto direto na predição da temperatura crítica dos fluidos. Sendo uma característica do composto, o ε representa a profundidade do poço do potencial de Lennard-Jones e caracteriza a magnitude da energia dispersiva entre os segmentos que compõem a molécula por completo (Llovell *et al.*, 2013). No termo de referência do modelo estudado, as propriedades críticas são calculadas em função da temperatura reduzida adimensional T^*, criando uma relação direta entre o ε/k_B e a temperatura de saturação do sistema (Johnson *et al.*, 1993). Consequentemente, como pode ser observado nas Figuras 3b e 3e, um desvio positivo desse parâmetro desloca a curva para regiões de maior temperatura, aproximando-a dos dados experimentais, além de promover uma melhor predição para o ponto crítico.

Por fim, o comprimento da cadeia evidenciou que a sua variação afetou simultaneamente a predição das propriedades críticas e a amplitude da curva ao longo do eixo das densidades molares, conforme apresentado nas Figuras 3c e 3f. Visto que este termo está diretamente ligado ao número de segmentos esféricos que compõem a molécula, o m se torna um parâmetro chave para a modelagem termodinâmica, uma vez que estabelece uma relação linear com a massa molecular do fluido (Vilaseca *et al.*, 2010), unindo os efeitos da energia dispersiva e volume de exclusão dos outros dois parâmetros (Huang e Radosz, 1990).

Conclui-se que, a partir da análise individual de cada parâmetro fica evidente que o ajuste dos termos m, σ e ε/k_B promove melhorias limitadas na descrição de

propriedades dos HFCs. Verifica-se a necessidade de um termo que contemple as interações de associação desses compostos com uma estrutura química diferente de substâncias apolares, como os hidrocarbonetos (Müller e Gubbins, 2001).

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o modelo soft-SAFT não-associativo é eficaz na predição de propriedades críticas para compostos apolares, como o Propano (R-290). No entanto, é insuficiente para a modelagem de fluidos polares, como os HFCS (R-125 e R-32).

Embora a análise de sensibilidade tenha promovido melhorias no ajuste ao longo das faixas de temperatura e densidade molar, especialmente para o parâmetro ε/k_B que aumentou a temperatura crítica mantendo a densidade crítica, esta não se mostrou suficiente para suprir a lacuna existente no modelo, visto que a otimização empírica desses parâmetros deve ser simultânea. Além disso, a parametrização arbitrária não reflete a física real do sistema, que demanda a quantificação da energia de associação do composto.

Dessa forma, faz-se necessária a aplicação do modelo soft-SAFT completo, com a implementação do termo de associação. Este por sua vez permitirá descrever com exatidão o comportamento termodinâmico dessas moléculas associativas, uma vez que serão incorporados os parâmetros de energia (ε^{HB}/k_B) e volume de associação (κ^{HB}) na modelagem.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e à Faculdade de Engenharia Química (FEQUI) pela oportunidade e apoio institucional. Expressamos também nossa gratidão ao Programa de Educação Tutorial (PET), não apenas pela excelência e dedicação na organização deste evento, mas também pelo suporte e fomento fundamentais para a realização desta pesquisa de Iniciação Científica.

NOMENCLATURA

A:	energia livre de Helmholtz	$[J]$
g_{LJ}:	função de distribuição radial de contato	[-]
k_B:	constante de Boltzmann	$[J \cdot K^{-1}]$
m:	número de segmentos da cadeia	[-]
N:	número de moléculas	[-]
P:	pressão	$[MPa]$
T:	temperatura absoluta	$[K]$
Z:	fator de compressibilidade	[-]
ε/k_B:	parâmetro de energia dispersiva	$[K]$
ε^{HB}/k_B:	parâmetro de energia de associação	$[K]$
κ^{HB}:	volume de associação	[-]
Λ:	comprimento de onda térmico de de Broglie	$[m]$
ρ_m:	densidade molecular	$[m^{-3}]$
σ:	diâmetro do segmento esférico	[Å]

REFERÊNCIAS

ALBÀ, Carlos G.; VEGA, Lourdes F.; LLOVELL, Fèlix. A consistent thermodynamic molecular model of n-hydrofluoroolefins and blends for refrigeration applications. International Journal of Refrigeration, v. 113, p. 145–155, maio 2020.

BLAS, Felipe J; VEGA, Lourdes F. Critical behavior and partial miscibility phenomena in binary mixtures of hydrocarbons by the statistical associating fluid theory. The Journal of Chemical Physics, v. 109, n. 17, p. 7405–7413, nov. 1998.

BLAS, F. J.; VEGA, L. F. Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard-Jones chains with association sites from theory and simulation. Molecular Physics, v. 92, n. 1, p. 135-150, 1997.

CALM, James M. The next generation of refrigerants – Historical review, considerations, and outlook. International Journal of Refrigeration, v. 31, n. 7, p. 1123–1133, nov. 2008.

CHAPMAN, W. G. *et al.* SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. Fluid Phase Equilibria, v. 52, p. 31–38, dez. 1989.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Chapter 1.12 - Perturbed-Chain-SAFT: development of a new equation of state for simple, associating, multipolar and polymeric compounds. In: BRUNNER, G. (ed.). Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media. [S. l.]: Elsevier, 2004. p. 295-322.

HUANG, Stanley H.; RADOSZ, Maciej. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 29, n. 11, p. 2284–2294, nov. 1990.

JOHNSON, J. Karl; ZOLLWEG, John A.; GUBBINS, Keith E. The Lennard-Jones equation of state revisited. Molecular Physics, v. 78, n. 3, p. 591–618, 20 fev. 1993.

JOHNSON, J. Karl; MUELLER, Erich A.; GUBBINS, Keith E. Equation of State for Lennard-Jones Chains. The Journal of Physical Chemistry, v. 98, n. 25, p. 6413–6419, jun. 1994.

LLOVELL, Fèlix; VEGA, Lourdes F. Prediction of Thermodynamic Derivative Properties of Pure Fluids through the Soft-SAFT Equation of State. The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 23, p. 11427–11437, 19 maio 2006.

LLOVELL, F. *et al.* Water+1-alkanol systems: Modeling the phase, interface and viscosity properties. Fluid Phase Equilibria, v. 360, p. 367–378, dez. 2013.

MÜLLER, Erich A.; GUBBINS, Keith E. Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 40, n. 10, p. 2193–2211, 11 abr. 2001.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). Thermophysical properties of fluid systems. NIST Chemistry WebBook, SRD 69. Gaithersburg: NIST, 2023.

PÀMIES, Josep C.; VEGA, Lourdes F. Vapor-Liquid Equilibria and Critical Behavior of Heavy n-Alkanes Using Transferable Parameters from the Soft-SAFT Equation of State. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 40, n. 11, p. 2532-2543, 1 maio 2001.

VILASECA, O. *et al.* Phase equilibria, surface tensions and heat capacities of hydrofluorocarbons and their mixtures including the critical region. The Journal of Supercritical Fluids, v. 55, n. 2, p. 755–768, dez. 2010.

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE ÁCIDO SALICÍLICO EM MISTURAS BINÁRIAS DE ÁGUA E ETANOL: UMA ANÁLISE CRÍTICA DAS LIMITAÇÕES DO MÉTODO GRAVIMÉTRICO

[1]Sal Perez, [2]Rodrigo Carrilho da Cunha e [3]Ricardo Amâncio Malagoni

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Discente do curso de pós-graduação 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 38400-902).

sal.perez@ufu.br

RESUMO: Este trabalho determinou a solubilidade do ácido salicílico em misturas binárias água-etanol (frações molares de 0,044 a 0,400) entre 283,2 K e 333,2 K via gravimetria diferencial. Os resultados evidenciaram um aumento exponencial da solubilidade, variando de uma fração molar de 0,0013 (fração de cossolvente 0,044 a 293,2 K) até 0,2056 (fração de cossolvente 0,400 a 333,2 K), caracterizando uma dissolução endotérmica. O principal diferencial consistiu na análise crítica do método frente à literatura. Constataram-se limitações severas na secagem térmica: desvios quantitativos positivos em altas temperaturas e concentrações indicaram a ocorrência de inclusão fluida (oclusão de solvente na malha cristalina), concorrendo com perdas por sublimação do soluto a 333,2 K. Conclui-se que, para obter dados de exatidão visando a modelagem preditiva rigorosa, recomenda-se substituir a gravimetria por técnicas analíticas diretas em fase líquida (UV-Vis ou CLAE).

Palavras-Chave: ácido salicílico, método gravimétrico, equilíbrio sólido-líquido, inclusão fluida.

INTRODUÇÃO

O ácido salicílico ($C_7H_6O_3$) é um composto bioativo de interesse para as indústrias farmacêutica e cosmética. Na área da saúde, destaca-se por suas propriedades queratolíticas, fungicidas e anti-inflamatórias, sendo um princípio ativo fundamental em formulações dermatológicas e um precursor direto na síntese de diversos fármacos (Yeoh *et al*., 2021). No setor cosmético, é empregado em produtos para renovação celular, bem como para limpeza e peeling de forma eficiente e segura (Salim, 2025). Contudo, sua baixa solubilidade em água pura representa um desafio tecnológico substancial, tornando imprescindível o estudo de seu comportamento em meios mistos, especialmente em sistemas envolvendo água e cossolventes orgânicos (Akay *et al.*, 2023; Jouyban, 2019).

Em operações unitárias que envolvem dissolução, formulação líquida, cristalização e purificação, a seleção do meio solvente determina o equilíbrio sólido-líquido do soluto (Galvão *et al.*, 2026; Jouyban, 2019). Assim, a cossolvência constitui uma estratégia termodinâmica viável para aumentar a solubilidade de compostos pouco solúveis. Para o ácido salicílico, a utilização de misturas binárias água-etanol promove um aumento da solubilidade, que varia em função do incremento de temperatura e da composição da fração de etanol, refletindo as alterações na polaridade do meio e a dinâmica das interações soluto-solvente (Galvão *et al.*, 2026; Akay *et al.*, 2023; Jouyban *et al.*, 2019).

Análises termodinâmicas sugerem que a dissolução do ácido salicílico em solventes mistos envolve alterações complexas nos mecanismos de solvatação, incluindo composições onde a solvatação preferencial transita da água para o cossolvente orgânico (Akay *et al*., 2023; Khezri *et al*., 2023). Considerando que a literatura recente já reporta dados termodinâmicos consistentes para este sistema (Akay *et al*., 2023; Galvão *et al*., 2026), torna-se fundamental investigar a exatidão e as limitações das técnicas analíticas comumente empregadas para a obtenção desses parâmetros.

Nesse cenário, o presente trabalho tem como objetivo determinar a solubilidade do ácido salicílico em misturas binárias de água e etanol empregando a gravimetria diferencial, com o intuito específico de realizar uma análise metodológica crítica. Busca-se avaliar as limitações operacionais deste método frente à literatura validada, com ênfase nas interferências geradas por fenômenos de transferência de massa, como a sublimação do soluto e a oclusão de solvente.

METODOLOGIA

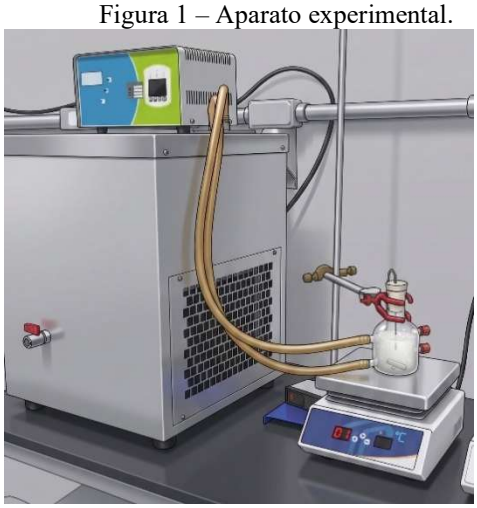
Materiais e Procedimento Experimental

Os ensaios experimentais foram conduzidos utilizando ácido salicílico ($C_7H_6O_3$, pureza mínima de 99%, Êxodo Científica) como soluto. O sistema solvente consistiu em misturas binárias formuladas a partir de álcool etílico absoluto P.A. (pureza mínima de 99,5%, Êxodo Científica) e água destilada obtida localmente. As soluções foram preparadas nas frações molares de etanol de 0,044; 0,221; 0,302 e 0,400, sendo as massas rigorosamente aferidas em balança analítica (TECNAL, modelo ATX224, incerteza de ±0,0001 g) para assegurar a precisão das composições.

A quantificação da solubilidade baseou-se no método gravimétrico. Os experimentos ocorreram no interior de uma célula de equilíbrio encamisada, confeccionada em vidro borossilicato e com volume útil de aproximadamente 50 mL. O controle térmico da jaqueta foi mantido por um banho ultratermostato (Nova Ética, modelo TE-085, precisão de ± 0,1 K), operando no intervalo de 283,2 K a 333,2 K. Simultaneamente, a temperatura interna do fluido foi acompanhada em tempo real através de um termopar (FullGauge, TIC-17RGTi).

O procedimento metodológico consistiu na adição de soluto em excesso a 50 mL de cada mistura solvente. Para promover a saturação, o sistema foi submetido a agitação magnética contínua (TECNAL, TE-0851) com barra de teflon por um período de 120 minutos. Após a interrupção a agitação, procedeu-se a uma etapa de repouso de igual duração, permitindo a decantação completa do sólido remanescente e o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico sólido-líquido. A Figura 1, disposta a seguir, ilustra o aparato experimental utilizado.

Figura 1 – Aparato experimental.



Fonte: Gerada por Gemini (2026) a partir de prompt elaborado pelos autores.

Em seguida, foram extraídas quatro amostras independentes de cerca de 1 mL da fase líquida sobrenadante. Para evitar a precipitação prematura do soluto, utilizou-se uma seringa previamente ambientada à temperatura do ensaio. O material foi transferido para béqueres tarados e quantificado na balança analítica. A remoção do solvente foi realizada em estufa (Nova Ética, modelo EST.402) operando a 333,2 K, estendendo-se até a obtenção de massa constante. Por fim, a massa do ácido salicílico dissolvido foi determinada por gravimetria diferencial, subtraindo-se a massa do resíduo seco do peso inicial da amostra úmida. A solubilidade, expressa em fração molar (x_i), foi determinada pela Equação (1):

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (1)$$

em que:

x_i	Fração molar do soluto na fase líquida	[-]
n_i	Número de mols de $C_7H_6O_3$ após a secagem	[mol]
n	Número total de mols da mistura ternária $C_7H_6O_3$ + C_2H_6O + H_2O	[mol]

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação Experimental da Solubilidade

Os dados de equilíbrio sólido-líquido para o ácido salicílico nas misturas binárias de água e etanol (nas frações molares de 0,044; 0,221; 0,302 e 0,400) foram determinados na faixa de 283,2 K a 333,2 K. As Tabelas 1, 2, 3 e 4 apresentam as frações molares médias de soluto (x_i) obtidas experimentalmente por gravimetria, acompanhadas dos respectivos desvios padrão (σ).

Tabela 1 – Solubilidade do ácido salicílico (x_i) em solução água-etanol com fração molar 0,044.

Temperatura (σ = ± 0,3 °C)	Temperatura (σ = ± 0,3 K)	Solubilidade (x_i ± δ)
10	283,2	0,0016 ± 0,0005
20	293,2	0,0013 ± 0,0007
30	303,2	0,0018 ± 0,0003
40	313,2	0,0026 ± 0,0004
50	323,2	0,0046 ± 0,0013
60	333,2	0,0061 ± 0,0010

Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

Tabela 2 – Solubilidade do ácido salicílico (x_i) em solução água-etanol com fração molar 0,221.

Temperatura (σ = ± 0,3 °C)	Temperatura (σ = ± 0,3 K)	Solubilidade ($x_i \pm \delta$)
10	283,2	0,0066 ± 0,0037
20	293,2	0,0149 ± 0,0010
30	303,2	0,0233 ± 0,0022
40	313,2	0,0346 ± 0,0015
50	323,2	0,0955 ± 0,0145
60	333,2	0,1070 ± 0,0169

Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

Tabela 3 – Solubilidade do ácido salicílico (x_i) em solução água-etanol com fração molar 0,302.

Temperatura (σ = ± 0,3 °C)	Temperatura (σ = ± 0,3 K)	Solubilidade ($x_i \pm \delta$)
10	283,2	0,0186 ± 0,0010
20	293,2	0,0313 ± 0,0008
30	303,2	0,0553 ± 0,0073
40	313,2	0,0606 ± 0,0014
50	323,2	0,1317 ± 0,0320
60	333,2	0,1768 ± 0,0208

Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

Tabela 4 – Solubilidade do ácido salicílico (x_i) em solução água-etanol com fração molar 0,400.

Temperatura (σ = ± 0,3 °C)	Temperatura (σ = ± 0,3 K)	Solubilidade ($x_i \pm \delta$)
10	283,2	0,0201 ± 0,0005
20	293,2	0,0313 ± 0,0004
30	303,2	0,0528 ± 0,0029
40	313,2	0,0666 ± 0,0007
50	323,2	0,1230 ± 0,0087
60	333,2	0,2056 ± 0,0148

Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

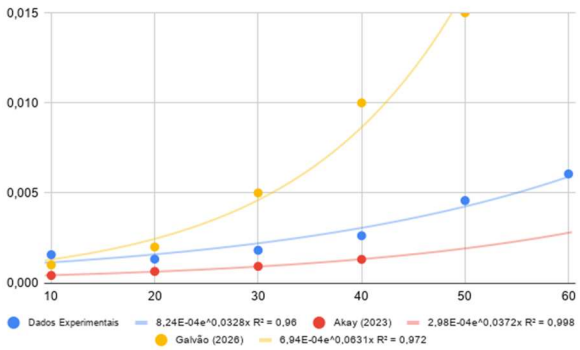
Perfil de Dissolução e Validação com a Literatura

Para validar o comportamento fenomenológico e a exatidão das medições, os dados de solubilidade foram confrontados com valores de Akay (2023) e Galvão (2026), desmembrando a análise nas frações molares 0,044; 0,221; 0,302 e 0,400. O ajuste exponencial dos pontos experimentais retornou coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,9, confirmando que o crescimento endotérmico da solubilidade segue a tendência esperada para sistemas sólidos em solventes mistos.

A escolha desse ajuste fundamenta-se na relação termodinâmica clássica entre solubilidade e temperatura absoluta, descrita por equações derivadas do modelo de Van 't Hoff. O caráter endotérmico da dissolução indica que a elevação da temperatura tende a favorecer a superação das interações na rede cristalina e a promover a solvatação. A análise por fração molar mostra como o enriquecimento com cossolvente orgânico altera propriedades da mistura, como a polaridade, modificando a camada de solvatação e favorecendo a solvatação preferencial. Assim, a combinação entre temperatura e composição justifica os perfis de dissolução mais acelerados nas frações maiores, embora o mecanismo específico dependa das interações soluto-solvente e solvente-solvente.

A sobreposição das curvas nas Figuras 2 a 5 evidencia a concordância global do perfil termodinâmico, mas destaca regiões de divergência quantitativa. Esses afastamentos fornecem suporte visual para os fenômenos de transferência de massa limitantes do método gravimétrico, especificamente o superdimensionamento por inclusão fluida e as perdas de massa por sublimação.

Figura 2 – Comparação de dados de Solubilidade do ácido salicílico (x_i) em solução água-etanol com fração molar 0,044.

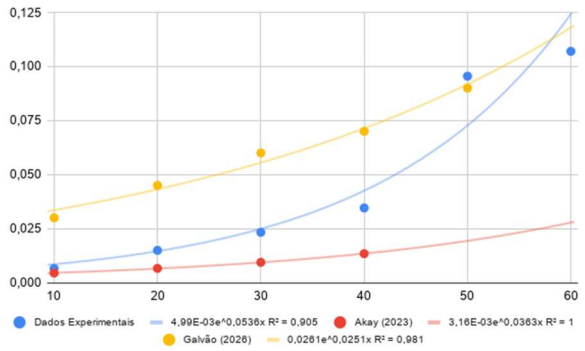


Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

Na fração de menor teor de cossolvente orgânico (0,044), observa-se que a curva obtida neste trabalho se encontra em uma posição intermediária entre os dados de Galvão e Akay. Embora a ordem de grandeza seja mantida, a inclinação da curva experimental (0,0328) é mais branda que a de Galvão (0,0631). A 50 °C e 60 °C, os dados experimentais apresentam um leve desvio positivo em relação à curva de Akay. Dada a baixa solubilidade global do ácido salicílico nesta fração rica em água, pequenas oclusões de solvente (inclusão fluida) nos cristais durante a secagem têm um impacto percentual significativo, o que justifica a solubilidade aparente ligeiramente superior observada nas maiores temperaturas. Esse comportamento sugere que, em meios predominantemente aquosos, a camada de solvatação formada ao redor do soluto favorece interações mais fracas com o cossolvente orgânico, tornando o sistema suscetível a erros sistemáticos durante a etapa de

isolamento gravimétrico.

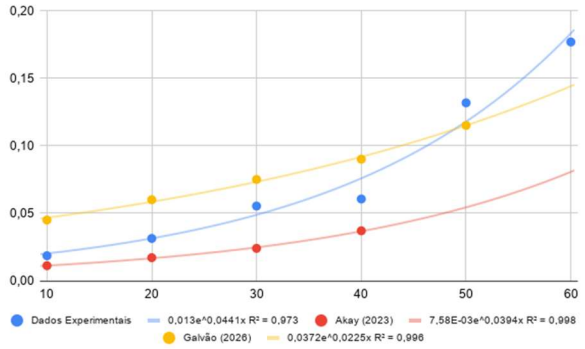
Figura 3 – Comparação de dados de Solubilidade do ácido salicílico (x_i) em solução água-etanol com fração molar 0,221.



Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

Com o aumento da fração de etanol para 0,221, o sistema adquire maior capacidade de solvatação. A curva de dados experimentais demonstra uma forte dependência térmica (coeficiente 0,0536), cruzando a curva de Galvão em altas temperaturas e distanciando-se significativamente dos dados conservadores de Akay. É nesta fração que os efeitos opostos da secagem gravimétrica começam a competir visualmente. O desvio positivo acentuado a 50 °C ($x_1 \approx 0{,}095$) sugere que a cristalização rápida promovida pelo etanol aprisionou solvente na matriz do ácido salicílico. Em contrapartida, a queda na taxa de crescimento a 60 °C em relação à tendência exponencial teórica pode ser um indício de que, a temperaturas mais elevadas, a sublimação prolongada na estufa passou a mascarar o ganho de massa da inclusão fluida, resultando em um valor subdimensionado em relação à projeção do modelo.

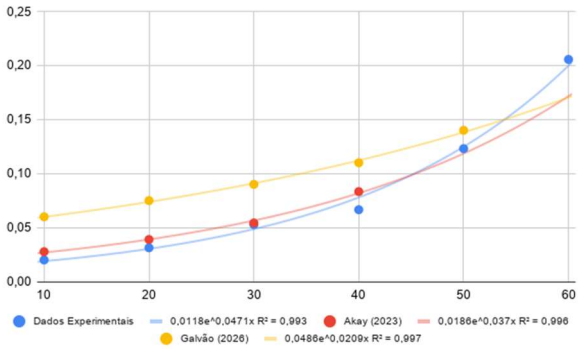
Figura 4 – Comparação de dados de Solubilidade do ácido salicílico (x_i) em solução água-etanol com fração molar 0,302.



Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

A transição para a fração equimássica reforça a influência do etanol. A curva de dados experimentais exibe um ajuste exponencial robusto ($R^2 = 0{,}973$) e acompanha de perto a tendência de Galvão nas temperaturas mais baixas (10 °C a 30 °C). Contudo, a partir de 40 °C, os dados experimentais deste trabalho desviam-se positivamente, superando os valores de Galvão. O pico observado a 60 °C (próximo a $x_1 = 0{,}176$) reitera a hipótese de oclusão mecânica. Esse comportamento, pode estar associado à rápida evaporação do etanol, que gera uma nucleação primária desordenada no béquer que retém a umidade residual, superestimando a massa final de soluto.

Figura 5 – Comparação de dados de Solubilidade do ácido salicílico (x_i) em solução água-etanol com fração molar 0,400.



Fonte: Elaborado pelos autores (2026).

No sistema mais rico em etanol (0,400), a solubilidade atinge seus valores máximos. A curva de dados experimentais mostra excelente concordância com a de Galvão até 50 °C, evidenciando que, sob condições de secagem moderadas, o método gravimétrico apresenta reprodutibilidade aceitável. Entretanto, a 60 °C, o valor experimental dá um "salto" em relação às curvas de tendência de ambos os autores da literatura, atingindo uma fração superior a 0,20. Este distanciamento abrupto em altas temperaturas e altas frações de cossolvente é o indicativo mais forte de que o método gravimétrico atinge seu limite operacional nestas condições. A alta carga de soluto dissolvido resulta em uma massa espessa de cristais durante a secagem, dificultando severamente a difusão do solvente aprisionado no interior da torta sólida, o que inflaciona o peso residual medido na balança analítica.

Viabilidade da Modelagem Termodinâmica

A modelagem termodinâmica rigorosa do equilíbrio sólido-líquido em sistemas multicomponentes baseia-se na igualdade das fugacidades do soluto nas

fases sólida e líquida. A partir dos dados experimentais de solubilidade (x_1), é teoricamente possível estimar os coeficientes de atividade do soluto (γ_1) no meio misto, utilizando modelos de composição local, como NRTL e UNIQUAC, ou empíricos, como o modelo de Jouyban-Acree. Contudo, a viabilidade e a robustez dessa modelagem dependem intrinsecamente da qualidade dos dados brutos. Como a regressão de parâmetros de interação binária (no caso do NRTL ou UNIQUAC) é altamente sensível a flutuações na fração molar medida, desvios sistemáticos inerentes à quantificação experimental podem propagar erros significativos para os parâmetros termodinâmicos, limitando a capacidade preditiva do modelo. Portanto, embora os dados obtidos tracem o perfil fenomenológico correto (efeito cossolvente e endotermia), a aplicação direta em rotinas de otimização termodinâmica rigorosa exige uma análise criteriosa das incertezas experimentais associadas ao método de quantificação.

Limitações do Método Gravimétrico: Sublimação e Inclusões Fluidas

Apesar de o método gravimétrico ser amplamente validado por sua simplicidade operacional, a análise minuciosa das etapas de secagem revelou fenômenos de transferência de massa que interferem na exatidão da quantificação do ácido salicílico.

Durante a evaporação do solvente em estufa a 333,2 K (60 °C), observou-se a deposição de cristais nas paredes dos béqueres (fenômeno ilustrado na Figura 6), mesmo utilizando alíquotas de reduzido volume. Esse comportamento evidencia a ocorrência de sublimação do ácido salicílico, cuja pressão de vapor, embora baixa, torna-se fenomenologicamente relevante sob aquecimento prolongado. Na tentativa de mitigar esse arraste de massa, adotou-se o recobrimento dos béqueres com papel alumínio durante a secagem. No entanto, embora a barreira física visasse restringir a difusão do soluto para a atmosfera da estufa, a eficácia dessa contenção e a extensão da perda residual não puderam ser quantificadas. Consequentemente, a sublimação atua no sistema como um viés negativo, tendendo a subdimensionar a solubilidade calculada.

Em contrapartida, a comparação dos dados experimentais com a literatura revelou, em algumas condições, um superdimensionamento da fração molar solubilizada. Esse desvio positivo sugere fortemente a ocorrência do fenômeno de inclusão fluida durante a etapa de secagem. A rápida taxa de evaporação do sistema binário água-etanol promove uma supersaturação abrupta e uma cristalização acelerada no fundo do recipiente. Esse crescimento cinético desordenado da rede cristalina favorece o aprisionamento mecânico (oclusão) de moléculas do solvente misto nos interstícios dos cristais de ácido salicílico. Consequentemente, a obtenção da "massa constante" na estufa pode refletir, na realidade, o peso de cristais contendo solvente ocluso, gerando uma massa residual falsamente elevada que mascara a perda ocorrida pela sublimação e justifica o desvio positivo da solubilidade aferida.

Figura 6 – Deposição de cristais de ácido salicílico nas paredes verticais dos béqueres.



Fonte: Registrado pelos autores (2026).

Perspectivas e Trabalhos Futuros

Tendo em vista as limitações identificadas no método gravimétrico diferencial para solutos voláteis ou propensos à oclusão de solventes, sugere-se, para trabalhos futuros, a quantificação da fase líquida saturada através de técnicas analíticas instrumentais, tais como a Espectrofotometria na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) ou a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE/HPLC).

Esses métodos baseiam-se na diluição prévia da alíquota extraída e na detecção direta do soluto em fase líquida, suprimindo integralmente a necessidade de secagem térmica. Dessa forma, é possível contornar simultaneamente os vieses opostos gerados pela sublimação e pela inclusão fluida, isolando a variável massa do soluto e fornecendo dados de equilíbrio com exatidão adequada para o cálculo rigoroso de coeficientes de atividade e modelagem termodinâmica avançada.

CONCLUSÃO

A determinação experimental do equilíbrio sólido-líquido do ácido salicílico em misturas binárias de água e etanol (frações de 0,044 a 0,400), na faixa térmica de 283,2 K a 333,2 K, foi conduzida com êxito. Os resultados confirmaram que o processo de dissolução é fortemente endotérmico e que a adição do cossolvente orgânico promove um aumento exponencial na

solubilidade. Esse comportamento reflete a alteração de propriedades físico-químicas da mistura, como polaridade e a alteração da solvatação preferencial, favorecendo a interação do soluto pelo cossolvente.

A viabilidade da modelagem termodinâmica dos dados foi atestada pelos excelentes ajustes aos modelos matemáticos. A regressão exponencial apresentou coeficientes de determinação elevados ($R^2 > 0{,}9$), atestando a consistência interna das medições.

Do ponto de vista metodológico, o aspecto mais relevante deste estudo residiu na análise crítica do método gravimétrico. O confronto dos dados experimentais com a literatura (Akay, 2023; Galvão, 2026) revelou que a etapa de secagem térmica está sujeita a fenômenos de transferência de massa concorrentes. O superdimensionamento da solubilidade em altas temperaturas e altas frações de cossolvente atestou a ocorrência de inclusão fluida, decorrente da cristalização rápida e do aprisionamento de solvente na malha cristalina. Simultaneamente, a constatação visual da sublimação do soluto a 333,2 K, mesmo com tentativas de mitigação física, destacou uma via paralela de perda de massa orgânica.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer primeiramente à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela estrutura física disponibilizada, por meio dos laboratórios de Cristalização e de Separação e Energias Renováveis. Os autores agradecem também aos órgãos de fomento CAPES e CNPq.

REFERÊNCIAS

AKAY, S.; KAYAN, B.; PEÑA, M.; JOUYBAN, A.; MARTÍNEZ, F. Solubility of Salicylic Acid in Some (Ethanol + Water) Mixtures at Different Temperatures: Determination, Correlation, Thermodynamics and Preferential Solvation. International Journal of Thermophysics, v. 44, 2023.

GALVÃO, A.; MARIANE, G. A.; BORDIGNON, R.; KAISER, I. G.; ARCE, P.; ROBAZZA, W. S. Solubility Behavior of Salicylic Acid in Aqueous Alcohol Mixtures: Interplay of Temperature, Solvent Composition, and Thermodynamic Modeling. ACS Omega, v. 11, p. 46583-46594, 2026.

JOUYBAN, A. Review of the cosolvency models for predicting solubility in solvent mixtures: An update. Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences, v. 22, p. 466-485, 2019.

KHEZRI, S.; JAFARI, P.; RAHIMPOUR, E.; JOUYBAN, A. Enhancing the equilibrium solubility of salicylic acid in aqueous media by using polyethylene glycols 200, 400 and 600 as cosolvents: Correlation and dissolution thermodynamics. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2023.

SALIM, S. Emerging Formulations and Clinical Applications of Topical Salicylic Acid in Acne management. Biosciences Biotechnology Research Asia, 2025.

YEOH, S.-C.; GOH, C. F. Topical delivery of salicylates. Drug Delivery and Translational Research, v. 12, p. 981-1001, 2021.

ESTUDO EXPERIMENTAL: SOLUBILIDADE DO ÁCIDO SUCCÍNICO EM MISTURAS DE ÁGUA E ETANOL

[1]Camilly N. Caldeira, [2]Ricardo A. Malagoni

[1] Discente do Curso de Graduação em Engenharia Química
[2] Professor 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 38400-902.

e-mail: camilly.caldeira@ufu.br

RESUMO. Este trabalho teve como objetivo determinar experimentalmente a solubilidade do ácido succínico em misturas de água e etanol, avaliando o efeito da temperatura e da composição do solvente. Os experimentos foram realizados pelo método gravimétrico, utilizando excesso de ácido succínico em uma célula de equilíbrio e diferentes composições de água-etanol. Após o estabelecimento do equilíbrio sólido-líquido, alíquotas da fase líquida foram coletadas, submetidas à secagem e pesadas para determinação da massa de ácido succínico dissolvido. A solubilidade foi expressa em termos de fração molar. Foram avaliadas temperaturas de 5, 30 e 60°C e concentrações de etanol entre 0 e 100 % em massa. Os resultados indicaram aumento da solubilidade com a elevação da temperatura, especialmente nos sistemas contendo água e etanol puro. Em 5°C, observou-se comportamento não linear com a composição do solvente. As diferenças observadas em relação aos valores de referência da literatura podem estar relacionadas às condições experimentais, à etapa de amostragem e secagem e à própria forma de representação da solubilidade. Os resultados permitiram avaliar a influência da temperatura e da composição do solvente sobre o equilíbrio de solubilidade do ácido succínico.

Palavras-Chave: equilíbrio sólido-líquido, método gravimétrico, solventes.

INTRODUÇÃO

O ácido succínico ($C_4H_6O_4$) é um composto de interesse para diferentes aplicações na indústria química, alimentícia e farmacêutica, além de apresentar importância em processos relacionados à produção, separação e purificação de compostos químicos. Nesse contexto, o conhecimento da solubilidade do ácido succínico em diferentes solventes é importante para o desenvolvimento e a otimização de processos envolvendo dissolução, cristalização, recuperação e purificação.

A solubilidade é uma propriedade físico-química que depende da natureza do soluto e do solvente, além de ser influenciada pela temperatura e pela composição do meio. Em sistemas contendo mais de um solvente, as interações entre os componentes podem modificar significativamente a capacidade de dissolução do soluto.

Misturas de água e etanol apresentam particular interesse devido às diferenças entre as propriedades dos dois solventes. A alteração da proporção entre água e etanol modifica as interações intermoleculares presentes no sistema e pode produzir comportamento não linear da solubilidade. Estudos experimentais sobre ácido succínico em misturas aquosas contendo solventes orgânicos mostram que a composição do solvente e a temperatura apresentam influência significativa sobre a solubilidade.

A literatura também apresenta estudos específicos para o sistema ácido succínico-água-etanol. Hu et al. (2013) determinaram a solubilidade do ácido succínico em misturas de água e etanol entre 5 e 60°C utilizando o método de frasco agitado em equilíbrio. Os autores observaram a influência da temperatura e da composição do solvente sobre a solubilidade.

De maneira semelhante, Mahali et al. (2017) determinaram a solubilidade do ácido succínico pelo método gravimétrico em água e em misturas de água e etanol, em temperaturas entre 15 e 35°C. O estudo avaliou diferentes composições do solvente e utilizou a solubilidade em fração molar para análise do sistema.

Para a escolha do método experimental, optou-se pelo método gravimétrico, pois ele permite determinar diretamente a quantidade de ácido succínico dissolvida a partir da massa de soluto recuperada após a remoção do solvente. Esse procedimento é compatível com estudos de solubilidade de ácido succínico em sistemas aquosos e aquoso-orgânicos encontrados na literatura. Jiang et al. (2013), por exemplo, determinaram experimentalmente a solubilidade do ácido succínico em diferentes misturas de

solventes utilizando método gravimétrico, em temperaturas de 5 a 60°C.

Embora a titulação ácido-base também possa ser utilizada para determinar a quantidade de ácido presente em uma solução, sua aplicação ao sistema estudado exige uma etapa analítica adicional e controle adequado das condições de titulação. No presente trabalho, o método gravimétrico foi escolhido por permitir a determinação direta da massa de ácido succínico presente na alíquota após a evaporação do solvente, sendo também uma abordagem empregada em trabalhos publicados para esse sistema.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo determinar e analisar experimentalmente a solubilidade do ácido succínico em diferentes proporções de água e etanol e em diferentes temperaturas, utilizando o método gravimétrico e expressando os resultados em termos de fração molar, com ênfase na análise dos dados experimentais.

METODOLOGIA

Materiais e equipamentos:

Foram utilizados água destilada e deionizada, etanol (C_2H_6O) com pureza de 99,5% e ácido succínico ($C_4H_6O_4$) com pureza de 99%.

A preparação das soluções foi realizada utilizando uma balança analítica (Tecnal ATX224). Para promover a homogeneização do sistema, foi utilizado um agitador magnético (Tecnal TE-0851).

Os ensaios foram conduzidos em uma célula de equilíbrio de vidro borossilicato, imersa em banho termostatizado (Tecnal TE-184). A temperatura foi monitorada através de um termopar, garantindo o controle das condições experimentais.

Método experimental:

A determinação da solubilidade foi realizada pelo método gravimétrico. Esse método consiste na determinação da quantidade de ácido succínico dissolvido por meio da massa de soluto recuperada após a remoção do solvente.

Para cada condição experimental, foi utilizada uma solução de água e etanol com determinada composição, adicionando-se excesso de ácido succínico para garantir a presença de uma fase sólida e favorecer o estabelecimento do equilíbrio sólido-líquido.

Os sistemas foram mantidos sob agitação magnética durante 2 h, seguidas de 1 h de repouso, para permitir a homogeneização e o estabelecimento do equilíbrio.

Após o período de equilíbrio, foram retiradas alíquotas da fase líquida e transferidas para recipientes previamente pesados. As amostras foram submetidas à secagem em estufa a 60°C durante 24 h, promovendo a remoção do solvente.

Após a secagem, os recipientes foram novamente pesados. A diferença entre as massas final e inicial do recipiente foi utilizada para determinar a massa de ácido succínico presente na alíquota.

A escolha do método gravimétrico está de acordo com trabalhos da literatura que utilizaram essa abordagem para determinar a solubilidade do ácido succínico em água e em misturas de água com solventes orgânicos. Jiang et al. (2013) empregaram o método gravimétrico em uma faixa de 5 a 60°C , enquanto Mahali et al. (2017) utilizaram o método gravimétrico para sistemas de água-etanol entre 15 e 35°C.

Determinação da fração molar:

A fração molar do ácido succínico foi calculada pela Equação 1:

$$x_{ácido} = \frac{n_{ácido}}{n_{ácido} + n_{água} + n_{etanol}} \quad (1)$$

Para os cálculos, foram utilizadas as massas experimentais médias obtidas para o ácido succínico e para a solução de cada condição experimental.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais obtidos para as sete condições analisadas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados experimentais e frações molares do ácido succínico.

Fração mássica de etanol (%m/m)	T (°C)	Massa de ácido (g)	Massa da solução (g)	Massa do solvente (g)	Fração molar
0	5	0,1454	4,0493	3,9039	0,0056
0	60	1,2303	4,2728	3,0425	0,0581
10	5	0,1224	3,8466	3,7242	0,0053
10	30	0,4249	4,0280	3,6031	0,0187
50	5	0,2424	3,7220	3,4796	0,0150
100	5	0,1810	3,2525	3,0715	0,0224
100	60	0,5521	3,0978	2,5457	0,0780

A massa de solvente foi obtida pela diferença entre a massa total da alíquota e a massa de ácido succínico:

$$m_{solvente} = m_{solução} - m_{ácido} \quad (2)$$

Os resultados mostraram uma influência

significativa da temperatura sobre a solubilidade do ácido succínico. Para o sistema contendo 0% de etanol, a fração molar aumentou de 0,0056 a 5°C para 0,0581 a 60°C.

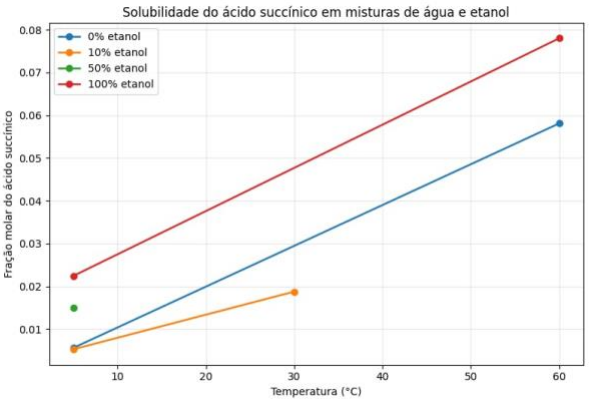
Para o sistema contendo 10% de etanol, também foi observado aumento da fração molar com a temperatura, passando de 0,0053 a 5°C para 0,0187 a 30°C.

No sistema contendo 100% de etanol, a fração molar aumentou de 0,0224 a 5°C para 0,0780 a 60°C. Esse comportamento de aumento da solubilidade com a temperatura está de acordo qualitativamente com trabalhos encontrados na literatura. Jiang et al. (2013) observaram que a solubilidade do ácido succínico em sistemas aquosos e aquoso-orgânicos aumenta com a temperatura e com a fração mássica de solvente orgânico. Hu et al. (2013) também estudaram especificamente sistemas água-etanol em temperaturas de 278,2 a 333,2 K e analisaram a influência simultânea da temperatura e da composição do solvente sobre a solubilidade do ácido succínico.

A análise dos resultados evidencia a influência significativa da composição do solvente e da temperatura sobre a solubilidade do ácido succínico. A 5°C, os valores de fração molar obtidos foram 0,0056 (0% de etanol), 0,0053 (10%), 0,0150 (50%) e 0,0224 (100%), demonstrando um crescimento não linear com o aumento da concentração de etanol, apresentando o menor valor na mistura a 10% e o máximo no etanol puro. Esse comportamento reflete a alteração nas interações intermoleculares soluto-solvente, estando em consonância com as observações de Mahali et al. (2017) em misturas aquoso-orgânicas. Paralelamente, a solubilidade apresentou uma tendência consistente de elevação com o aumento da temperatura em todas as composições avaliadas: a fração molar passou de 0,0056 para 0,0581 em água pura (5 a 60°C), de 0,0053 para 0,0187 a 10% de etanol (5 a 30°C) e de 0,0224 para 0,0780 em etanol puro (5 a 60°C). Esse perfil endotérmico de dissolução concorda com os dados reportados por Jiang et al. (2013) e Hu et al. (2013) para faixas térmicas equivalentes (5°C a 60°C).

Na comparação com a literatura, que indica valores de referência à temperatura ambiente de aproximadamente 56 g/L em água e 54 g/L em etanol, ressalta-se a impossibilidade de confrontação numérica direta sem a prévia conversão de unidades via dados de densidade. Eventuais desvios em relação aos dados de referência decorrem de incertezas experimentais inerentes à amostragem da fase em equilíbrio, ao tempo de homogeneização, ao rigor na determinação da massa das alíquotas e à eficiência na secagem do sólido. Assim, a validação dos dados requer a padronização prévia das unidades de medição, das temperaturas e das condições operacionais do sistema.

Figura 1 - Fração molar do ácido succínico em função da temperatura em diferentes composições de água-etanol.



Fonte: Os Autores.

CONCLUSÃO

Os resultados experimentais confirmaram a influência determinante da temperatura e da composição do solvente na solubilidade do ácido succínico no sistema água-etanol. O aumento da temperatura favoreceu a dissolução em todas as condições analisadas: em água, a fração molar elevou-se de 0,0056 (5°C) para 0,0581 (60°C), enquanto no etanol puro passou de 0,0224 para o ponto de máxima solubilidade do estudo, 0,0780 (60°C). A 5°C, a variação da proporção de etanol (0%, 10%, 50% e 100%) resultou em frações molares de 0,0056, 0,0053, 0,0150 e 0,0224, respectivamente, evidenciando um comportamento não linear da mistura. Essa resposta do sistema demonstra a capacidade do método gravimétrico de representar a variação da solubilidade do ácido. Eventuais divergências em relação aos valores de referência da literatura ressaltam o impacto rigoroso de fatores operacionais, como a precisão na pesagem, o controle da amostragem, o tempo para atingir o equilíbrio termodinâmico e a secagem completa do soluto. Por fim, reforça-se que análises quantitativas comparativas exigem rigorosa padronização de unidades, temperaturas e composições do meio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo apoio financeiro e, a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela disponibilização da infraestrutura por meio do Laboratório de Cristalização (Sala 1Z-B 108).

NOMENCLATURA

Lista em ordem alfabética de nomenclatura dos símbolos utilizados no texto, seguidos de seus respectivos nomes e unidades.

m: massa [g]

M: massa molar [g/mol]

n: quantidade de matéria [mol]

T: temperatura [°C]

x: Fração molar [adimensional]

REFERÊNCIAS

HU, Y.-H.; CHEN, Z.-G.; YANG, W.-G.; SHI, Y.; SUN, H.-L.; LI, Y.-L. Solubility of succinic acid in ethanol plus water systems from 278.15 K to 333.15 K. Journal of Solution Chemistry, v. 42, n. 1, p. 102–110, 2013. DOI: 10.1007/s10953-012-9951-z.

JIANG, X.; HU, Y.; MENG, Z.; YANG, W.; SHEN, F. Solubility of succinic acid in different aqueous solvent mixtures: Experimental measurement and thermodynamic modeling. Fluid Phase Equilibria, v. 341, p. 7–11, 2013. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.12.018.

MAHALI, K.; GUIN, P. S.; ROY, S.; DOLUI, B. K. Solubility and solute–solvent interaction phenomenon of succinic acid in aqueous ethanol mixtures. Journal of Molecular Liquids, v. 229, p. 172–177, 2017. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.12.042.

EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DA CASCA DE ABACATE UTILIZANDO CO_2 SUPERCRÍTICO: EFEITO DE COSSOLVENTES, TEMPERATURA E COMPARAÇÃO COM SOXHLET

[1]Maria Eduarda Bicego Silva, [2]Alceu Vinicius Roncoletta Belone e [3]Carla Eponina Hori

[1]Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2]Discente do curso de Mestrado Acadêmico em Engenharia Química
[2]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: maria.bicego@ufu.br

RESUMO. Este trabalho investigou a extração de compostos da casca de abacate Hass utilizando CO_2 supercrítico (CO2SC), avaliando o efeito da temperatura (40 °C e 60 °C a 250 bar) e de cossolventes (etanol e acetona 40ºC), em comparação ao método Soxhlet. Os extratos obtidos por CO_2SC foram caracterizados por GCMS. Com CO_2SC puro, o maior rendimento ocorreu a 40 °C (6,29%) devido à maior densidade do fluido em relação a 60 °C (5,08%). O uso de etanol como cossolvente elevou o rendimento para 6,68%, superando a acetona 5,69%. Embora a extração por Soxhlet tenha atingido maiores rendimentos (12,08% a 13,24%), a tecnologia supercrítica garante maior pureza e preservação de termossensíveis. A análise por GCMS revelou que o cossolvente influenciou mais a seletividade dos extratos supercríticos do que a temperatura, destacando-se o etanol na recuperação de alcanos. O CO_2SC mostra-se uma alternativa sustentável promissora para a valorização desse resíduo agroindustrial.

Palavras-Chave: termodinâmica, resíduos agroindustriais, economia circular, sustentabilidade.

INTRODUÇÃO

O processamento industrial do abacate (*Persea americana*) para a extração de óleo e polpa gera um grande volume de subprodutos, como sementes, cascas e folhas, que representam cerca de 40% do fruto. Quando descartados de forma inadequada, esses resíduos geram significativos impactos ambientais. A extração de compostos bioativos (polifenóis, flavonóides) desses resíduos, alinhada aos ODS (Objetivos de Desenvolvimentos Sustentáveis), abre oportunidades nas indústrias alimentícia, farmacêutica, cosmética e promove a economia circular (Féliz-Jiménez *et al*, 2024).

Tradicionalmente, a recuperação desses compostos é realizada por técnicas como a extração Soxhlet e a destilação a vapor. Apesar de serem métodos consolidados e de fácil aplicação, essas tecnologias apresentam limitações relacionadas ao elevado consumo de solventes orgânicos, longos tempos de processamento e alta demanda energética (Mungwari *et al.*, 2025). Além disso, as altas temperaturas de operação podem favorecer a degradação de compostos termossensíveis e aumentar o impacto ambiental do processo, impulsionando o desenvolvimento de tecnologias de extração mais sustentáveis (Waseem *et al.*, 2023).

A extração por fluidos supercríticos, especialmente utilizando dióxido de carbono (CO_2), destaca-se como uma alternativa sustentável aos métodos convencionais de extração. O CO_2 supercrítico (CO_2SC) é um solvente atóxico, não inflamável e apresenta baixo ponto crítico (31,1 °C e 73,8 bar), permitindo que esse processo seja realizado em temperaturas relativamente brandas, o que favorece a preservação de compostos bioativos termossensíveis. Além disso, após a despressurização, o CO_2 retorna ao estado gasoso, possibilitando a obtenção de extratos praticamente livres de resíduos de solventes e reduzindo a necessidade de etapas adicionais de purificação. Essas características resultam em extratos de elevada pureza e qualidade, adequados para aplicações nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (Jahnavi *et al*., 2025; Khaw *et al.*, 2017).

A adição de cossolventes na extração com CO_2SC pode aumentar a eficiência do processo ao elevar a solubilidade de compostos de maior polaridade, favorecer sua dessorção da matriz vegetal e melhorar a transferência de massa no interior do material sólido (Casas *et al.*, 2007). No caso do abacate, embora a extração com hexano possa resultar em maiores rendimentos de óleo devido à sua menor seletividade e maior capacidade de permeação na matriz, a extração com CO_2SC produz extratos de maior qualidade com

menores teores de substâncias não triglicerídicas, como gomas, ceras e fosfolipídios, além de eliminar resíduos de solventes orgânicos (Mostert *et al.*, 2007).

Considerando esse potencial, este trabalho explora a extração por CO_2SC da casca de abacate Hass (*Persea americana*), investigando o efeito do emprego de cossolventes (acetona e etanol) no rendimento de extração em operações e submetidos à análise por GCMS para identificação dos compostos à 40 °C e 250 bar. Além disso, realizaram-se extrações por Soxhlet com acetona e etanol para comparação com os rendimentos de extração por CO_2SC.

METODOLOGIA

Biomassa

O resíduo industrial da casca de abacate, variedade *Hass*, foi gentilmente cedido pela empresa Flor do Abacate Comércio e Indústria Ltda, localizada em São Sebastião do Paraíso, MG.

Preparo do Resíduo

A biomassa foi seca em estufa a 50 °C durante 24 h para reduzir a umidade, e evitar a degradação de compostos termossensíveis.

Extração por Fluido Supercrítico

Utilizou-se um extrator cilíndrico de 63 mL (diâmetro interno 1,98 cm) operando com CO_2 a 250 bar, temperaturas de 40 e 60 °C e com o uso de cossolventes, etanol e acetona, na temperatura de 40 °C. O leito foi composto por 7 g de biomassa intercalados com 9 g de esferas de vidro para evitar compactação e a formação de canais preferenciais. A vazão do CO_2 foi mantida em 3 mL/min. Todos os experimentos foram realizados em duplicata, e os rendimentos de extração foram obtidos conforme a Equação (1):

$$Rendimento\ (\%) = \frac{massa\ de\ óleo}{massa\ de\ biomassa} \times 100 \qquad (1)$$

Extração Soxhlet

As extrações em Soxhlet foram conduzidas conforme a metodologia descrita por Páramos *et al.*, (2020) utilizando 5 g de amostra preparada e 240 mL de solvente sob refluxo por seis horas. Nos ensaios com a biomassa, as extrações foram realizadas utilizando etanol e acetona como solventes. Posteriormente, o solvente foi removido em evaporador rotativo (IKA RV3 eco) a 40 °C e 30 rpm. O extrato obtido foi pesado para o cálculo do rendimento de extração, conforme a Equação (1), e armazenado para análises subsequentes.

Análise por GCMS

As análises dos óleos foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GCMS) em um sistema Nexis™ GC-2030 (Shimadzu), operando em modo Split 5 com hélio como gás de arraste. A preparação das amostras de óleo para a análise fundamentou-se na metodologia de Ribas *et al*, (2025) em que, alíquotas de 20 mg de cada óleo foram dissolvidas em 2 mL de uma mistura n-hexano:n-heptano (3:1 v/v) e 1 µL da solução foi injetado no sistema. A separação cromatográfica foi efetuada em coluna Rtx-1701 (60 m × 0,25 mm × 0,25 µm). O programa térmico do forno teve início a 45 °C, mantido por 4 min, seguido de aquecimento até 235 °C a 3 °C·min^{-1}, com manutenção dessa temperatura por mais 13 min. A vaporização da amostra foi assegurada com o injetor a 300 °C; as temperaturas do injetor e da interface GCMS foram ajustadas para 250 °C e 235 °C, respectivamente. Para o tratamento dos dados, foram selecionados 60 picos cromatográficos e a identificação dos constituintes foi realizada por comparação com a biblioteca do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) adotando-se uma similaridade de 80%.

Densidade do CO_2

A densidade do dióxido de carbono (CO_2) em estado supercrítico, para as diferentes condições de temperatura empregadas neste estudo (40 e 60 °C) e pressão (250 bar), foi obtida por meio do banco de dados termofísico do NIST, utilizando a ferramenta *Chemistry WebBook*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Rendimento Global de Extração e Efeito dos Cossolventes

Os resultados mostraram que, a 250 bar, a extração da casca de abacate da variedade *Hass* apresentou maior rendimento a 40 °C (6,29%) do que a 60 °C (5,08%), conforme apresentados na Tabela 1. O aumento da temperatura reduz a densidade do fluido, diminuindo seu poder solvente, enquanto eleva a pressão de vapor dos compostos, favorecendo sua solubilização. A predominância de um desses efeitos depende da pressão de operação, fenômeno conhecido como *cross-over* (Páramos *et al.*, 2020). Esse comportamento é reportado na literatura por Roy *et al.* (1996), que ao investigarem a extração de óleo de sementes de tomate com CO_2SC, também constataram que a elevação da

temperatura diminuía a solubilidade do óleo em razão da queda da densidade do solvente. As densidades do CO_2 relatadas no *Chemistry WebBook* para as condições experimentais a 250 bar foram 879,49 g/L a 40 ºC e 786,55 g/L a 60 ºC, o que corrobora a diminuição da densidade do fluido com o aumento da temperatura. Assim, a perda de densidade do CO_2 teve efeito dominante sobre o incremento da volatilidade dos compostos, levando a um rendimento de extração menor a 60 ºC.

Tabela 1 – Média dos Rendimentos

Condição Experimental	Rendimento Médio (%)
40 °C e 250 bar	6,29
60 °C e 250 bar	5,08

Fonte: o autor (2026).

Considerando que a condição de 40 °C e 250 bar apresentou o maior rendimento de extração utilizando apenas CO_2SC, essa condição foi selecionada para avaliar a influência da adição de diferentes cossolventes. Os resultados apresentados na Tabela 2 demonstram que o etanol foi o cossolvente que proporcionou o maior rendimento de extração (6,68%), seguido da acetona (5,69%).

Tabela 2 – Média dos Rendimentos com Adição de Cossolvente para 40 °C e 250 bar.

Cossolvente	Rendimento Médio (%)
Etanol	6,68
Acetona	5,69

Fonte: o autor (2026).

Resultados semelhantes foram reportados por Marinho *et al*., (2019) na extração supercrítica de óleo de germe de milho utilizando diferentes cossolventes. Os autores observaram que o etanol proporcionou o maior rendimento de extração (13,81%), seguido da acetona, atribuindo esse comportamento à maior capacidade do etanol de modificar o poder de solvatação do CO_2SC e favorecer a solubilização dos compostos extraíveis por meio de interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio. Embora tenham sido obtidos em uma biomassa distinta, os resultados de Marinho *et al*., (2019) assemelham-se aos observados no presente estudo, uma vez que o sistema CO_2/etanol também proporcionou o maior rendimento de extração para a casca de abacate nas condições experimentais avaliadas.

Supercrítica vs. Soxhlet

Verificou-se que a extração por Soxhlet (Tabela 3) proporcionou rendimentos superiores aos obtidos pela extração com CO_2SC (40 °C e 250 bar) em ambos os solventes empregados (Tabela 2).

Tabela 3 – Média dos Rendimentos da Extração por Soxhlet

Cossolvente	Rendimento Médio (%)
Acetona	13,24
Etanol	12,08

Fonte: o autor (2026).

Esse resultado pode ser atribuído ao contato prolongado e contínuo entre o solvente líquido e a biomassa no método de Soxhlet, associado às temperaturas de ebulição utilizadas no processo, favorecendo uma extração mais exaustiva dos compostos presentes na matriz vegetal. Tendência semelhante foi observada por Páramos *et al.* (2020), que avaliaram resíduos de abacate *Hass* e verificaram um rendimento de até 14,0% para cascas utilizando extração por Soxhlet com etanol. Em contrapartida, nas condições de extração com CO_2SC a 40 °C e 250 bar, empregando etanol como cossolvente, Páramos *et al*. (2020) obtiveram rendimentos inferiores de 1,5% para cascas. Ao compararmos os resultados obtidos sob as mesmas condições de temperatura, pressão e uso de etanol, o rendimento desse trabalho (6,68%) superou o relatado pelos autores. Essa divergência pode ser atribuída a variações operacionais, como grau de maturação da biomassa, a secagem e o equipamento utilizado, fatores que influenciam diretamente a eficiência da extração (Vilca *et al.*, 2022).

Apesar dos menores rendimentos em comparação com o método de Soxhlet, a extração com CO_2SC apresenta vantagens importantes. Segundo Khaw *et al.* (2017), em sua revisão sobre a aplicação de tecnologias com fluidos supercríticos na obtenção de compostos de fontes naturais, a extração com CO_2SC favorece a preservação de compostos bioativos, uma vez que opera a temperaturas relativamente baixas, reduzindo o risco de degradação térmica.

Identificação dos Compostos (GCMS)

O perfil qualitativo dos componentes majoritários identificados por cromatografia encontra-se estruturado na Tabela 4. Os dados foram agrupados por funções químicas e organizados de acordo com as respectivas condições operacionais da extração.

Tabela 4 – Análise dos Compostos via GCMS

Compostos	Classe	Subclasse	40 °C e 250 bar	60 °C e 250 bar	40 °C e 250 bar (Etanol)	40 °C e 250 bar (Acetona)
Hidrocarbonetos (% por área)	**Alifáticos**	Alcanos	34,64	31,01	51,53	34,21
	Cíclicos	Olefinas (Alcenos)	20,71	19,77	3,31	20,64
		Cicloalcanos	22,35	21,18	21,22	23,83
		Aromáticos	3,93	4,08	4,89	4,38
		Outros	0,29	0,28	0,32	0,33
Oxigenados (% por área)	**Álcoois**	-	3,31	4,76	2,73	3,26
	Ácidos carboxílicos	Ácido hexadenoico	3,93	4,11	3,64	2,97
		Ácido oleico	1,85	2,07	1,13	0,59
		Outros	1,59	1,57	2,67	0,47
	Cetonas	-	2,49	2,92	2,17	2,59
	Ésteres	-	2,27	5,62	3,25	4,47
	Éteres	-	-	-	0,20	0,22
	Epóxidos	-	2,68	2,67	2,91	2,20

Fonte: o autor (2026).

A composição química dos extratos obtidos a partir da casca de abacate apresentou variações significativas em função do cossolvente empregado, enquanto o efeito da temperatura (40 °C e 60 °C) mostrou pouca diferença na variação de compostos e sua quantidade. De maneira geral, os resultados indicam que a natureza do cossolvente exerceu maior influência na seletividade da extração do que a variação térmica aplicada.

Em relação aos cossolventes, o uso de etanol resultou em extratos altamente enriquecidos em hidrocarbonetos, particularmente alcanos (51,53%) e cicloalcanos (21,22%). Essa distribuição encontra fundamentação teórica em Du *et al.* (2020), que, por meio de simulações de dinâmica molecular, calcularam parâmetros de solubilidade para sistemas de CO_2 com diferentes cossolventes (etanol e ciclo-hexano) e componentes de óleo (alcanos, cicloalcanos, aromáticos e outros). Os autores mostram que a eficiência de extração segue a regra da similaridade de *Hildebrand*: a compatibilidade solvente e soluto é maximizada quando a diferença entre seus parâmetros de solubilidade é mínima. Assim, embora os parâmetros de solubilidade dos constituintes específicos do extrato de casca de abacate não tenham sido determinados neste estudo, a afinidade prevista para essas classes de compostos permite interpretar o comportamento observado na extração sob diferentes condições de pressão e temperatura. Nesse contexto, a adição de etanol ao CO_2SC eleva significativamente a capacidade de solvatação do sistema, uma vez que o etanol atua como doador e aceitador de ligações de hidrogênio, elevando à polaridade do fluido e modificando seus parâmetros de solubilidade. *Rudyk et al*., (2014), ao investigarem a influência de diferentes cossolventes (etanol, metanol, propanol, acetona e Kirasol) na extração de petróleo bruto com CO_2SC, observaram que o etanol apresentou o melhor desempenho na recuperação de hidrocarbonetos entre os cossolventes avaliados. Os autores atribuíram esse comportamento às forças ácido-base e às interações químicas do etanol, destacando sua atuação como aceitador de ligações de hidrogênio. Embora a literatura associe frequentemente o etanol à extração de compostos polares, os resultados desse trabalho indicam que, nas condições avaliadas para a casca de abacate, o sistema CO_2/etanol favoreceu a obtenção de extratos predominantemente alifáticos e cicloalifáticos, como o 1,2,4-trimetilciclopentano e o 3,3-dimetilhexano. Essa seletividade pode estar relacionada não apenas a polaridade do fluido, mas também a afinidades específicas entre o cossolvente, a matriz vegetal e os compostos extraídos, conforme discutido pelos autores.

Além disso, foram identificados compostos de maior valor agregado, como os ácidos palmítico (ácido hexadecanoico), amplamente empregados nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica devido às suas propriedades anti-inflamatórias (Aparna *et al.*, 2012) e o ácido oleico, também bastante utilizado na indústria cosmética devido às suas propriedades emolientes, capacidade de promover a permeação cutânea e utilização como matéria-prima para emulsificantes e surfactantes (Naik *et al.*, 1995). Os ácidos palmítico e oleico também foram identificados nos extratos obtidos com acetona, porém em menores concentrações, indicando que o etanol apresentou maior eficiência na recuperação desses ácidos de interesse industrial.

No uso de acetona como cossolvente destacaram-se frações expressivas de alcanos (34,21%), olefinas (20,64%) e cicloalcanos (23,83%), sem predominância marcante de uma única subclasse de oxigenados. Esse

comportamento é coerente com a natureza da acetona como solvente aprótico polar de polaridade intermediária, cuja estrutura molecular confere capacidade de interagir tanto com espécies mais apolares quanto com compostos de polaridade moderada. Conforme discutido por Augustin-Nowacka *et al*. (2000) a acetona apresenta um perfil de solvatação distinto em sistemas não aquosos, refletindo sua basicidade e sua polaridade inferior à de solventes mais fortemente polares, mas superior à de meios predominantemente apolares. Dessa forma, os resultados obtidos neste trabalho indicam que a acetona promove um perfil de extração mais compatível com sua polaridade inferior à do etanol, favorecendo a recuperação simultânea de hidrocarbonetos e compostos oxigenados.

CONCLUSÃO

A extração da casca de abacate *Hass* utilizando dióxido de carbono supercrítico mostrou-se uma alternativa promissora para a valorização desse resíduo agroindustrial, apresentando maior rendimento na condição de 40 °C e 250 bar (6,29%). A adição de cossolventes influenciou significativamente o processo, destacando-se o etanol como o mais eficiente (6,68%), devido ao aumento no poder de solvatação do fluido e à consequente recuperação de compostos presentes na matriz. Embora a extração por Soxhlet tenha proporcionado rendimentos superiores, alcançando 12,08% com etanol e 13,24% com acetona, a tecnologia supercrítica apresenta vantagens expressivas, como a ausência de resíduos solventes e a preservação de compostos termossensíveis. Ademais, a caracterização por GCMS revelou que a composição química dos extratos obtidos foi mais impactada pela natureza do cossolvente do que pela variação da temperatura, o que permite direcionar a seletividade da extração conforme a aplicação desejada. Dessa forma, os resultados reforçam o potencial do método como uma alternativa sustentável para a agregação de valor à casca de abacate, viabilizando a obtenção de extratos de interesse para as indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à empresa Flor do Abacate Comércio e Indústria Ltda. (São Sebastião do Paraíso, MG) pela doação do resíduo de cascas de abacate Hass (*Persea americana*), à Universidade Federal de Uberlândia (UFU) pelo suporte institucional e infraestrutura laboratorial, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

APARNA, V.; DILEEP, K. V.; MANDAL, P. K.; KARTHE, P.; SADASIVAN, C.; HARIDAS, M. Anti-Inflammatory Property of *n* -Hexadecanoic Acid: Structural Evidence and Kinetic Assessment. Chemical Biology & Drug Design, [*S.l.*], v. 80, n. 3, p. 434–439, set. 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1111/j.1747-0285.2012.01418.x.

AUGUSTIN-NOWACKA, D.; MAKOWSKI, M.; CHMURZYNSKI, L. Acid–base equilibria in systems involving substituted pyridines in polar aprotic protophobic media and in the amphiprotic methanol. Analytica Chimica Acta, [*S.l.*], v. 418, n. 2, p. 233–240, ago. 2000. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00967-3.

BRONDANI TEIXEIRA RIBAS, F.; GASPARETTO, H.; GONÇALVES SALAU, N. P. The hidden dimension of oil extraction using green solvents on the physicochemical and structural properties of crude oil and defatted meals. Food Chemistry, [*S.l.*], v. 494, p. 146201, dez. 2025. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.146201.

CASAS, L.; MANTELL, C.; RODRÍGUEZ, M.; TORRES, A.; MACÍAS, F. A.; MARTÍNEZ DE LA OSSA, E. Effect of the addition of cosolvent on the supercritical fluid extraction of bioactive compounds from Helianthus annuus L. The Journal of Supercritical Fluids, [*S.l.*], v. 41, n. 1, p. 43–49, maio 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.09.001.

DU, Y.; ZHANG, H.; LI, X.; ZHANG, Y.; YUAN, S. Molecular Dynamics Study on the Suitable Compatibility Conditions of a CO_2 -Cosolvent-Light Hydrocarbon System by Calculating the Solubility Parameters. Energy & Fuels, [*S.l.*], v. 34, n. 3, p. 3483–3492, 19 mar. 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03883.

FÉLIZ-JIMÉNEZ, A.; SANCHEZ-ROSARIO, R. Bioactive Compounds, Composition and Potential Applications of Avocado Agro-Industrial Residues: A Review. Applied Sciences, [*S.l.*], v. 14, n. 21, p. 10070, 4 nov. 2024. Disponível em: https://doi.org/10.3390/app142110070.

JAHNAVI, P.; INDIRABANU, S.; CHELLAPPAN, R.; MUBEEN, M. I.; BODAPATI, A.; DHARMAMOORTHY, G.; PANDIYAN, B.; TEJA

KUMAR REDDY, K. Supercritical Fluid Extraction: A Green and Sustainable Approach for the Isolation of High-Value Compounds from Natural Sources. Asian Journal of Green Chemistry, IR, v. 9, n. 5, set. 2025. DOI: https://doi.org/10.48309/AJGC.2025.516853.1728. Disponível em: https://doi.org/10.48309/AJGC.2025.516853.1728. Acesso em: 20 jul. 2026.

KHAW, K.-Y.; PARAT, M.-O.; SHAW, P. N.; FALCONER, J. R. Solvent Supercritical Fluid Technologies to Extract Bioactive Compounds from Natural Sources: A Review. Molecules, [*S.l.*], v. 22, n. 7, p. 1186, 14 jul. 2017. Disponível em: https://doi.org/10.3390/molecules22071186.

MARINHO, C. M.; LEMOS, C. O. T.; ARVELOS, S.; DE SOUZA BARROZO, M. A.; HORI, C. E.; WATANABE, É. O. Extraction of corn germ oil with supercritical CO2 and cosolvents. Journal of Food Science and Technology, [*S.l.*], v. 56, n. 10, p. 4448–4456, out. 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s13197-019-03923-2.

MOSTERT, M. E.; BOTHA, B. M.; PLESSIS, L. M. D.; DUODU, K. G. Effect of fruit ripeness and method of fruit drying on the extractability of avocado oil with hexane and supercritical carbon dioxide. Journal of the Science of Food and Agriculture, [*S.l.*], v. 87, n. 15, p. 2880–2885, dez. 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1002/jsfa.3051.

MUNGWARI, C. P.; KING'ONDU, C. K.; SIGAUKE, P.; OBADELE, B. A. Conventional and modern techniques for bioactive compounds recovery from plants: Review. Scientific African, [*S.l.*], v. 27, p. e02509, mar. 2025. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2024.e02509.

NAIK, A.; PECHTOLD, L. A. R. M.; POTTS, R. O.; GUY, R. H. Mechanism of oleic acid-induced skin penetration enhancement in vivo in humans. Journal of Controlled Release, [*S.l.*], v. 37, n. 3, p. 299–306, dez. 1995. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0168-3659(95)00088-7.

NIST, N. I. of S. and T. Isothermal Properties. [*S.d.*]. DOI: https://doi.org/https://doi.org/10.18434/T4D303. Disponível em: https://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?ID=C124389&TUnit=K&PUnit=MPa&DUnit=mol%2Fl&HUnit=kJ%2Fmol&WUnit=m%2Fs&VisUnit=uPa*s&STUnit=N%2Fm&Type=IsoTherm&RefState=DEF&Action=Page. Acesso em: 2 ago. 2026b.

PÁRAMOS, P. R. S.; GRANJO, J. F. O.; CORAZZA, M. L.; MATOS, H. A. Extraction of high value products from avocado waste biomass. The Journal of Supercritical Fluids, [*S.l.*], v. 165, p. 104988, nov. 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104988.

ROY, B. C.; GOTO, M.; HIROSE, T. Temperature and pressure effects on supercritical CO2 extraction of tomato seed oil. International Journal of Food Science and Technology, [*S.l.*], v. 31, n. 2, p. 137–141, 1 abr. 1996. Disponível em: https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1996.325-27.x.

RUDYK, S.; SPIROV, P.; HUSSAIN, S. Effect of co-solvents on SC-CO2 extraction of crude oil by consistency test. The Journal of Supercritical Fluids, [*S.l.*], v. 91, p. 15–23, jul. 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.003.

VILCA, R.; ESPINOZA-SILVA, C.; ALFARO-CRUZ, S.; PONCE-RAMÍREZ, J. C.; QUISPE-NEYRA, J.; ALVARADO-ZAMBRANO, F.; CORTÉS-AVENDAÑO, P.; CONDEZO-HOYOS, L. Hass and Fuerte avocado (Persea americana sp.) oils extracted by supercritical carbon dioxide: Bioactive compounds, fatty acid content, antioxidant capacity and oxidative stability. The Journal of Supercritical Fluids, [*S.l.*], v. 190, p. 105750, nov. 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105750.

WASEEM, M.; MAJEED, Y.; NADEEM, T.; NAQVI, L. H.; KHALID, M. A.; SAJJAD, M. M.; SULTAN, M.; KHAN, M. U.; KHAYRULLIN, M.; SHARIATI, M. A.; LORENZO, J. M. Conventional and advanced extraction methods of some bioactive compounds with health benefits of food and plant waste: A comprehensive review. Food Frontiers, [*S.l.*], v. 4, n. 4, p. 1681–1701, dez. 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1002/fft2.296.

INCORPORAÇÃO DO EFEITO ASSOCIATIVO NA MODELAGEM DE FLUIDOS HFCS USANDO A EQUAÇÃO SOFT-SAFT

[1]Hudson Breno M. de Oliveira, [2]Felipe B. Silva e [3]Lucienne L. Romanielo

[1] *Discente do curso de graduação em Engenharia Química*
[2] *Mestrando em Engenharia Química*
[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: hudson.oliveira@ufu.br

RESUMO. O dimensionamento de processos químicos exige conhecimento rigoroso das propriedades termodinâmicas, especialmente o de fluidos refrigerantes.Este trabalho avaliou a equação soft-SAFT associativa no equilíbrio de fases de oito hidrofluorocarbonetos (HFCs) puros e a influência da sua contribuição associativa. Na metodologia, utilizou-se o modelo de associação de dois sítios (AB) para simular interações dipolares, com volume associativo (κ^{HB}) fixo. A decomposição da energia livre provou que o termo associativo domina a energia residual, sendo vital para a modelagem. Os resultados mostraram excelente concordância na fase líquida (AAD% próximos a 1,0%) e alta precisão para pressões de vapor em temperaturas subcrítica nos diagramas de Clausius-Clapeyron. Entretanto, observaram-se maiores desvios na densidade do vapor e superestimação das temperaturas críticas, limitações inerentes do modelo clássico. Conclui-se que a equação é altamente eficaz na região subcrítica, evidenciando a necessidade de abordagens crossover para corrigir as flutuações na região crítica.

Palavras-Chave: propriedades críticas, equilíbrio líquido-vapor, pressão de vapor, fluidos refrigerantes

INTRODUÇÃO

A simulação e otimização de projetos industriais, como processos de separação e reatores químicos exigem um conhecimento rigoroso do comportamento termodinâmico dos compostos utilizados. Em especial, projetos de ciclos de refrigeração são constituídos de equipamentos fundamentais para a indústria, a exemplo de compressores, condensadores e evaporadores. O dimensionamento preciso dessas instalações depende da exatidão na predição do equilíbrio de fases e das propriedades físico-químicas dos fluidos refrigerantes, como as densidades de saturação e pressões de vapor (McLinden; Lemmon; Jacobsen, 1998; Huber et al., 2022). Isso porque a otimização de processos químicos derivam das condições que os fluidos estão operando. A utilização de modelos termodinâmicos com baixa exatidão pode gerar erros acumulativos no cálculo desses processos, gerando perdas significativas na eficiência de um projeto, aumento do custo operacional ou gasto energético. Assim, a aplicação de equações de estado com maior robustez é essencial para a modelagem desses fluidos complexos (Kontogeorgis; Folas, 2009).

As equações de estado cúbicas, como as de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, são conhecidas pela sua simplicidade algorítmica e amplamente empregadas na indústria química. Entretanto, esses modelos apresentam limitações ao prever a densidade da fase líquida e falha ao descrever fluidos com uma estrutura química complexa. Com o intuito de solucionar essa dificuldade, a engenharia tem usado modelos baseados na Mecânica Estatística, com destaque as equações da família SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) que se fundamenta na estrutura molecular do fluido (Müller; Gubbins, 2001). Dentre as vertentes dessa teoria, a equação soft-SAFT se torna um destaque ao substituir o fluido de referência de esferas rígidas (*hard spheres*) pelo uso do potencial de Lennard-Jones (LJ). Essa substituição permite que o modelo consiga capturar a energia dispersiva de atração e repulsão, ao contabilizar as forças de curto alcance que ocorrem entre fluidos associativos. Isso confere a modelagem uma capacidade preditiva maior para descrever o equilíbrio de fases (Blas; Vega, 1997).

Apesar da robustez do modelo, os hidrofluorocarbonetos (HFCs) apresentam outro impasse associado às suas propriedades termodinâmicas. Devido à presença de átomos de flúor, essas moléculas apresentam um

momento dipolar elevado, o que resulta em fortes interações intermoleculares. Por isso, ao se considerar apenas as interações dispersivas desses fluidos, os efeitos associativos ligados à polaridade da molécula são desconsiderados (Llovell; Vega, 2006). Para contornar esse obstáculo, a soft-SAFT incorpora na sua equação clássica um termo associativo. Esse termo associativo está relacionado aos sítios de interação que são atribuídos às moléculas, desde que seja adotado um modelo apropriado à molécula, como o esquema de dois sítios AB (Clark et al., 2006).

Nas imediações do ponto crítico, no entanto, a equação soft-SAFT clássica apresenta uma limitação matemática esperada em equações de estado. Tal limitação ocorre uma vez que o modelo negligencia as flutuações de densidade de longo alcance, o que resulta na superestimação da temperatura crítica e na ausência do achatamento característico nos diagramas do equilíbrio de fases. Esse problema, por sua vez, é solucionado com uma formulação denominada *crossover* que se fundamenta na Teoria de Renormalização de Grupos. Esse tratamento matemático corrige as flutuações e promove melhor alinhamento com os dados experimentais, apresentando até mesmo maior proximidade do ponto crítico real (Llovell; Vega, 2005).

Diante do que foi apresentado, este trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade preditiva e robustez da equação soft-SAFT associativa na modelagem do equilíbrio líquido-vapor de oito fluidos refrigerantes HFCs puros. Cabe ressaltar que a finalidade deste estudo não consiste na otimização de novos parâmetros moleculares, mas sim no uso de parâmetros consolidados na literatura para analisar as contribuições de cada termo no modelo associativo. A análise concentra-se na validação de algumas propriedades termodinâmicas essenciais para a modelagem de operações industriais, como densidades de saturação e pressão de vapor. A partir da validação da influência do termo associativo em moléculas polares em faixa de temperaturas baixas e moderadas, será possível quantificar as limitações na região crítica e justificar o uso futuro da implementação de uma formulação *crossover* para descrever outros fluidos.

METODOLOGIA

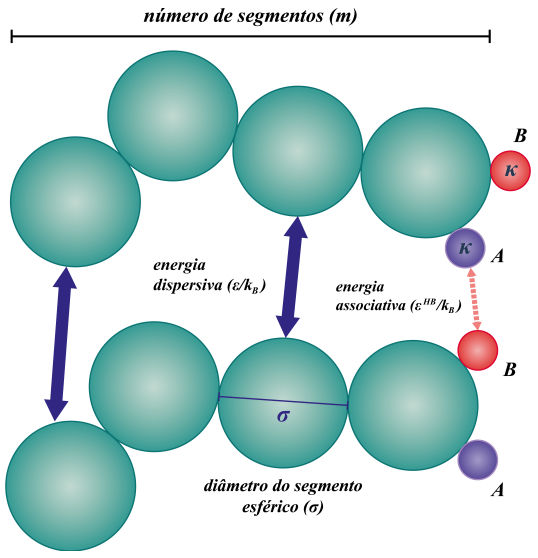
Neste trabalho, para o estudo do efeito associativo na modelagem do equilíbrio líquido-vapor, alguns fluidos refrigerantes foram selecionados com o intuito de observar o comportamento da equação soft-SAFT completa, avaliando desde fluidos simples até compostos com maior complexidade estrutural. A equação é escrita em termos da energia livre de Helmholtz, somando cada contribuição microscópica em um termo separadamente. Em seu formato associativo, tem-se (Blas; Vega, 1998):

$$\frac{A}{NkT} - \frac{A^{ideal}}{NkT} = \frac{A^{ref}}{NkT} + \frac{A^{chain}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} \quad (1)$$

na qual N é o número de moléculas, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. O sobrescrito diz respeito a natureza da contribuição.

Na teoria da soft-SAFT, diferentemente das outras equações da família SAFT, o fluido é modelado como um fluido de Lennard-Jones (LJ), sendo necessários três parâmetros essenciais que modelam com precisão compostos não-associativos. O modelo descreve uma cadeia de m segmentos esféricos idênticos, com um diâmetro σ e mesma energia de dispersão ε/k_B. Para fluidos associativos, são necessários mais dois parâmetros que caracterizam as interações específicas, modelando o local geométrico exato onde ocorre a interação intermolecular. A magnitude da interação que ocorre entre dois sítios de associação é medida pelo parâmetro ε^{HB}/k_B, enquanto o volume do sítio é avaliado pelo κ^{HB} (Huang; Radosz, 1990). Esses parâmetros podem ser observados na Figura 1.

Figura 1: Representação esquemática dos parâmetros moleculares do modelo soft-SAFT associativo.



Fonte: Adaptado de Gross e Sadowski (2004).

Por definição, a energia livre ideal de Helmholtz é calculada utilizando-se a expressão abaixo:

$$\frac{A^{ideal}}{NkT} = \ln(\rho_m \Lambda^3) - 1 \tag{2}$$

na qual ρ é a densidade molecular do componente e Λ é o comprimento de onda térmico de de Broglie.

Para calcular o termo de referência, utilizaram-se os dados ajustados via simulação molecular, avaliados por Johnson et al. (1993). Esses valores foram obtidos a partir da equação modificada de Benedict-Webb-Rubin, proveniente do potencial de LJ, contabilizando apenas as forças dispersivas de atração e repulsão dos segmentos esféricos. A energia intramolecular, vinculada à formação das ligações covalentes do composto, é contabilizada usando a Teoria de Perturbação de Wertheim. Para isso, utiliza-se a função de distribuição radial de contato, representada por g_{LJ}. Assim, o termo de cadeia é dado por:

$$\frac{A^{chain}}{NkT} = (1-m)\ln(g_{LJ}) \tag{3}$$

O termo de distribuição radial é avaliado na distância de contato dos segmentos e foi obtido de constantes preexistentes, ajustadas por Johnson et al. (1994), a partir de uma extensão da equação de estado.

A contribuição de energia de associação é contabilizada a partir do número de sítios presentes no sistema, usando também a Teoria de Perturbação de Wertheim, sendo definida como:

$$\frac{A^{assoc}}{NkT} = \sum_A \left(\ln X^A - \frac{X^A}{2} \right) - \frac{M}{2} \tag{4}$$

na qual M é o número total de sítios de associação por molécula e X^A representa a fração de sítios do tipo A que não estão associados a outro sítio. Nesse termo, devem ser somados todos os sítios do tipo A presentes na molécula. A fração de sítios X^A é contabilizada a partir da expressão (Huang; Radosz, 1990):

$$X^A = \frac{1}{1 + N_{Av} \sum_B \rho X^B \Delta^{AB}} \tag{5}$$

na qual N_{Av} é o Número de Avogadro, ρ é a densidade molar e Δ^{AB} é o termo que mede o valor da força associativa entre as moléculas.

Para determinar a fração de sítios ativos, é necessário avaliar a força associativa Δ^{AB}. No modelo soft-SAFT, diferentemente das equações clássicas, as interações do fluido de referência de LJ são modeladas de forma contínua, descrevendo os efeitos associativos e englobando as forças de curto alcance. Por isso, a função de distribuição radial deve ser integrada em todo o volume de associação da molécula, sendo essa integração descrita como (Blas; Vega, 1997):

$$\Delta^{AB} = \int g_{LJ}(12) f_{AB}(12) d(12) \tag{6}$$

na qual a notação (12) representa o conjunto de coordenadas de posição e orientação relativas entre uma molécula 1 e uma molécula 2. O termo $f_{AB}(12)$ é a função de Mayer para a interação do sítio associativo. Essa integração não pode ser obtida de forma analítica e deve ser avaliada numericamente. Como já realizado em trabalhos anteriores, essa integral pode ser aproximada por:

$$\Delta^{AB} = 4\pi\kappa^{HB} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{HB}}{k_B T} \right) - 1 \right] I \tag{7}$$

na qual I é uma integral numérica em termos da densidade e temperatura reduzidas, obtida por simulação molecular, ajustada utilizando a função de distribuição radial g_{LJ}. As constantes necessárias para o cálculo foram retiradas das tabelas de Müller e Gubbins (1995).

Para este trabalho foi utilizado o esquema de dois sítios de associação, denominado modelo AB. Neste caso, são atribuídos a cada molécula um sítio doador de elétrons (A) e um sítio receptor (B). Sob essa condição, excluem-se os estados de associação com sítios do mesmo tipo (ou seja, interações $A-A$ e $B-B$ são nulas).

Como a quantidade de sítios doadores é igual à de receptores e as interações ocorrem apenas em pares cruzados, o consumo de ambos os sítios ocorre de forma proporcional. Isso permite uma simplificação analítica, onde $X^A = X^B$, já que a fração de sítios do tipo A livres será sempre idêntica à do tipo B. Assim, substituindo na equação original, obtém-se uma expressão de segundo grau (Müller; Gubbins, 2001; Clark et al., 2006):

$$N_{Av}\rho\Delta^{AB}(X^A)^2 + X^A - 1 = 0 \tag{8}$$

Com o agrupamento dessas equações, foi montada uma rotina computacional na linguagem Python usando métodos numéricos para calcular as propriedades macroscópicas dos fluidos, baseada na resolução iterativa usando as condições de estabilidade mecânica e o equilíbrio de fases. Através dos dados obtidos, foi possível montar diagramas que relacionam essas propriedades e observar o comportamento do modelo nos fluidos refrigerantes escolhidos. Para atestar a precisão

da soft-SAFT, foram utilizados dados empíricos retirados da literatura. A exatidão do modelo foi verificada usando o Desvio Médio Absoluto Relativo (AAD%.)

Os dados experimentais, a fim de comparação com os valores calculados através do algoritmo, foram coletados do NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Os valores obtidos com a equação soft-SAFT associativa foram organizados juntamente com os dados experimentais para a montagem dos gráficos na região de saturação do fluido. Os parâmetros moleculares foram retirados de Vilaseca *et al.* (2010) e estão compilados na Tabela 1. Cabe destacar que o volume de associação adotado (24500 $Å^3$ apresenta uma ordem de grandeza intencionalmente elevada. Assim como justificado pelos autores, esse valor é vantajoso pela simplificação geométrica de utilizar apenas dois sítios associativos (AB), o que permite capturar de forma eficaz a polaridade dessas moléculas.

Tabela 1: Parâmetros moleculares do modelo soft-SAFT associativo para fluidos puros

Fluido	m	σ (Å)	ε/k_B (K)	ε^{HB}/k_B (K)
R-23	1,000	4,060	126,2	1544
R-32	1,000	3,912	145,7	1830
R-125	1,392	4,242	150,8	1685
R-134a	1,392	4,163	165,6	1887
R-236ea	1,776	4,241	187,6	1951
R-236fa	1,776	4,241	171,7	1986
R-245ca	1,776	4,162	199,3	2122
R-245fa	1,776	4,162	186,2	2095

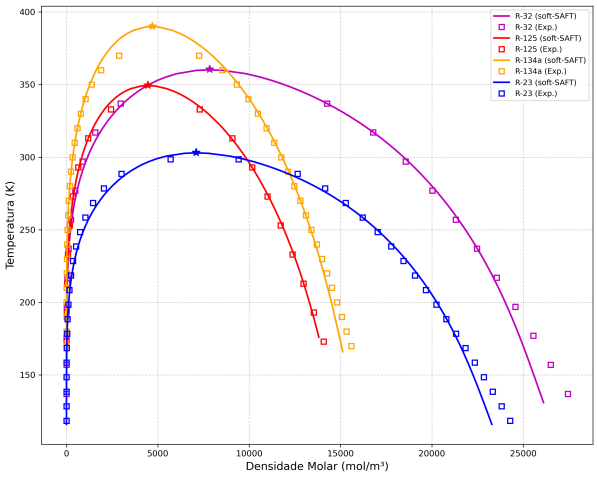
Nota: O volume de associação para todos os HFCs foi fixado em 24050 $Å^3$.

Com os parâmetros estabelecidos, a rotina computacional foi executada e o desempenho do modelo e a análise termodinâmica das curvas geradas seguem abaixo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

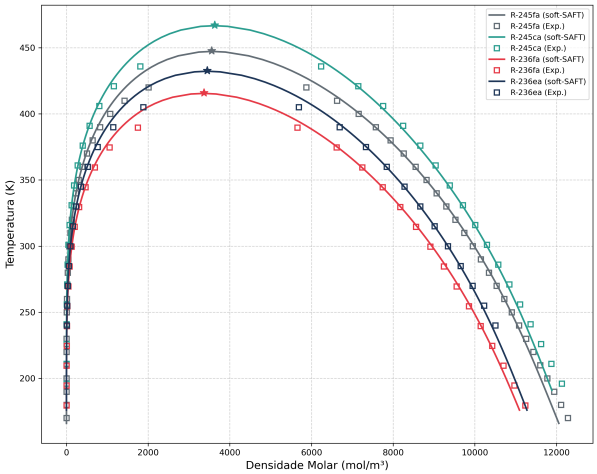
Os resultados da rotina computacional, utilizando a equação soft-SAFT, possibilitaram analisar detalhadamente o comportamento termodinâmico do modelo com efeitos associativos em fluidos HFCs selecionados. Essa abordagem permitiu avaliar com precisão o impacto da incorporação dos efeitos associativos na modelagem do equilíbrio líquido-vapor ao longo de toda a região de saturação.

Figura 2: Comportamento dos fluidos R-32, R-125, R-134a e R-23 no equilíbrio de fases usando a equação soft-SAFT associativa.



Fonte: o autor (2026).

Figura 3: Comportamento dos fluidos R-245fa, R-245ca, R-236fa e R-236ea no equilíbrio de fases usando a equação soft-SAFT associativa.



Fonte: o autor (2026).

As Figuras 2 e 3 mostram o comportamento de alguns fluidos refrigerantes usando a equação soft-SAFT e a temperatura crítica prevista pelo modelo, representada pelo símbolo de estrela. Os gráficos apresentam excelente concordância entre o modelo associativo e os dados experimentais do NIST, especialmente na faixa de temperaturas médias. Os valores de AAD% das temperaturas críticas, juntamente com os valores de literatura foram agrupados na Tabela 2.

Tabela 2: Temperaturas críticas experimentais e calculadas pelo modelo soft-SAFT associativo, com os desvios médios absolutos (AAD%).

Fluido	T_c^{exp} **(K)**	T_c^{calc} **(K)**	**AAD%** T_c
R-32	351,26	360,20	2,55
R-23	299,29	302,99	1,24
R-125	339,17	349,32	2,99
R-134a	374,21	389,91	4,19
R-245fa	427,16	447,21	4,69
R-245ca	447,15	466,66	4,36
R-236fa	398,07	415,46	4,37
R-236ea	412,41	432,56	4,89

Para fundamentar a análise do modelo, a Tabela 3 compila os Desvios Médios Absolutos (AAD%) referentes à densidade do líquido, densidade do vapor e pressão de saturação de cada fluido refrigerante. Conforme apresentado, a equação soft-SAFT mostrou boa exatidão ao descrever a fase líquida, com desvios em torno de 1,0%. Apesar disso, observou-se desvios significativos na predição da densidade na fase vapor, especialmente nos fluidos R-32 e R-23. Isso se justifica por serem fluidos que são modelados com $m = 1{,}000$ (apenas um segmento esférico) e, por isso, os termos de energias dispersiva e associativa predominam na modelagem desses compostos, visto que o termo de cadeia (Equação 3) é anulado.

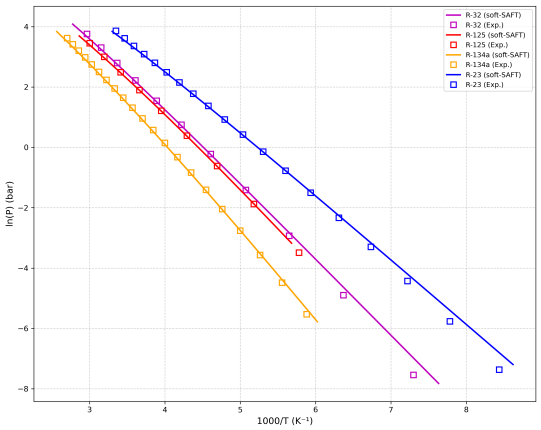
Tabela 3: Desvios médios absolutos (AAD%) obtidos com o modelo soft-SAFT para a densidade do líquido (ρ_L), densidade do vapor (ρ_V) e pressão de saturação (P_{sat}).

Fluido	**AAD%** ρ_L	**AAD%** ρ_V	**AAD%** P_{sat}
R-32	0,68	15,88	4,04
R-23	1,28	17,42	4,02
R-125	0,69	6,46	1,99
R-134a	1,44	5,05	5,46
R-245fa	0,70	5,34	3,89
R-245ca	0,89	7,05	3,97
R-236fa	0,76	4,49	3,56
R-236ea	0,91	6,07	2,25

Além desse desvio na fase vapor, o modelo computacional superestimou a previsão das temperaturas críticas, como observado na Tabela 2. Isso também pode ser notado pela curva alongada na região crítica nas Figuras 2 e 3. Esse comportamento está associado à natureza analítica das equações de campo médio, refletindo a necessidade do acoplamento de uma formulação para corrigir as flutuações de densidade na região crítica. Essa correção no modelo, denominada *crossover*, baseia-se na Teoria de Renormalização de Grupos e atua promovendo o achatamento correto da curva de saturação (Kiselev; Ely, 1999; Llovell; Vega, 2005).

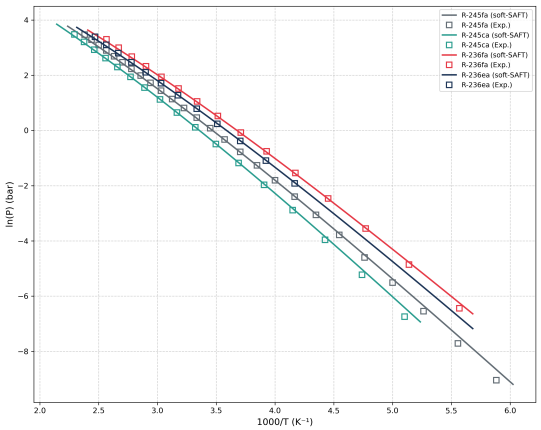
O modelo de dois sítios associativos (AB) descreveu fielmente o comportamento dos fluidos HFCs. O parâmetro de energia de associação (ε^{HB}/k_B) possui grande influência na modelagem, uma vez que o volume associativo foi otimizado em um valor fixo para todos os fluidos. Esse parâmetro, por sua vez, apresenta um valor expressivo quando comparado aos demais, refletindo de forma eficaz as fortes interações intermoleculares decorrentes do momento dipolar das moléculas fluoradas (Vilaseca et al., 2010).

Figura 4: Diagrama de Clausius-Clapeyron para HFCs: R-32, R-125, R-23 e R-134a



Fonte: o autor (2026).

Figura 5: Diagrama de Clausius-Clapeyron para HFCs: R-245 e R-236

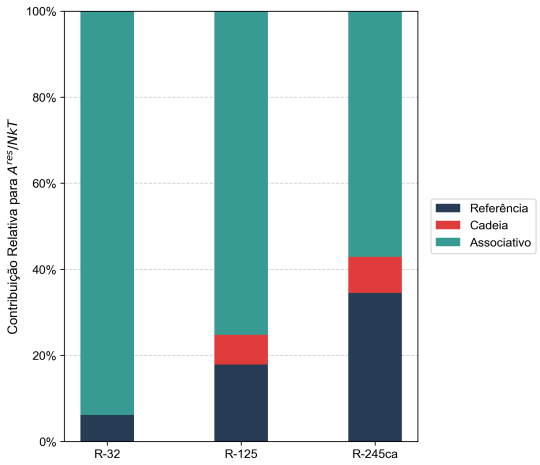


Fonte: o autor (2026).

A avaliação da pressão de vapor foi realizada por meio de diagramas de Clausius-Clapeyron, ilustrados nas Figuras 4 e 5, onde o inverso da temperatura (1000/T) é relacionado com $\ln(P)$. A concordância entre as retas do modelo e os dados experimentais demonstra a estabilidade da equação soft-SAFT e sua exatidão na predição das pressões de vapor em baixas e moderadas temperaturas.

A decomposição das contribuições relativas à energia livre de Helmholtz residual (A^{res}/Nk_BT) no estado de líquido saturado a $T = 298,15$ K foi ilustrado num gráfico de barras, na Figura 6. Essa abordagem visual adapta o método de Alkhatib et al. (2020) para quantificar as contribuições energéticas em fluidos polares.

Figura 6: Decomposição da energia livre residual



Fonte: o autor (2026).

Para o R-32, a contribuição do termo associativo corresponde à aproximadamente 94% da energia residual total com contribuição de cadeia nula, tendo em vista que é modelado com apenas um segmento esférico ($m = 1,000$). Esse comportamente ocorre devido ao modelo associativo adotado na soft-SAFT para HFCs, no qual os parâmetros ε^{HB}/k_B e κ^{HB} apresentam maior magnitude quando comparados ao parâmetro de energia dispersiva (ε/k_B). Assim, o modelo escolhido consegue representar as fortes interações dipolo-dipolo que ocorrem nos fluidos refrigerantes. Com base na distribuição de energia apresentada, comprova-se que a alta dependência do modelo na predição da temperatura crítica, observada nos diagramas de saturação, é um reflexo direto da fração do termo associativo.

À medida que o parâmetro m assume valores maiores que um ($m > 1$), o termo de cadeia A^{chain} se expande progressivamente junto com o termo de referência A^{ref}, como pode ser observado nos fluidos R-125 e R-245ca. Nesses compostos, a fração associativa reduziu para aproximadamente 75% e 57%, respectivamente. Esse padrão evidencia que em fluidos fluorados com maior massa molar, os efeitos estéricos e as forças de dispersão passam a compartilhar expressivamente parte da energia molecular, em específico da fase líquida. Ademais, esses resultados comprovam que incluir o termo associativo é essencial para modelar fluidos refrigerantes puros, sendo necessário estudos que calibrem esses parâmetros da soft-SAFT e que outros esquemas de associação de sítios sejam usados (Vilaseca et al., 2010).

Por fim, conclui-se que esta vertente da família SAFT descreve com robustez o comportamento termodinâmico dos fluidos refrigerantes HFCs em faixas de temperaturas moderadas. Embora o modelo apresente desvios na região crítica, tais flutuações eram esperadas devido às limitações matemáticas inerentes da equação de estado. Logo, verifica-se a necessidade de implementar correções de *crossover* à equação, a fim de aproximar as predições teóricas da equação soft-SAFT do comportamento real.

CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos, foi possível notar a robustez da equação soft-SAFT associativa ao prever propriedades termodinâmicas em diversas faixas de temperatura e densidade. A presença do termo associativo mostrou ter efeito significativo na predição da temperatura crítica, sendo essencial para a modelagem de fluidos que apresentam interações intermoleculares.

Embora tenha apresentado excelente concordância, o modelo apresenta uma limitação matemática inerente ao calcular as propriedades críticas e compará-las aos dados experimentais. Essa discrepância pôde ser visualizada com a curva alongada nos gráficos de temperatura e densidade ($T \times \rho$), que não se sobrepõe perfeitamente o comportamento achatado do fluido real na região crítica. Dessa forma, é necessário que correções baseadas na Teoria de Renormalização de Grupos sejam aplicadas ao modelo soft-SAFT, de forma a solucionar os desvios observados nessa localidade. Essa correção, denominada de *crossover*, atua diretamente no achatamento da curva de saturação e aprimora a capacidade preditiva do modelo, visando o seu uso como ferramenta termodinâmica para a indústria.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e à Faculdade de Engenharia Química (FEQUI) pela oportunidade e apoio institucional. Expressamos também nossa gratidão ao Programa de Educação Tutorial (PET), não apenas pela excelência e dedicação

na organização deste evento, mas também pelo suporte e fomento fundamentais para a realização desta pesquisa de Iniciação Científica.

NOMENCLATURA

A:	energia livre de Helmholtz	$[J]$
g_{LJ}:	função de distribuição radial de contato	[-]
k_B:	constante de Boltzmann	$[J \cdot K^{-1}]$
m:	número de segmentos esféricos da cadeia	[-]
M:	número total de sítios de associação por molécula	[-]
N:	número de moléculas	[-]
N_{Av}:	Número de Avogadro	$[mol^{-1}]$
P:	pressão	$[MPa]$
T:	temperatura absoluta	$[K]$
X^A:	fração de sítios do tipo A não associados	[-]
Z:	fator de compressibilidade	[-]
Δ^{AB}:	força associativa	$[m^3]$
ε/k_B:	parâmetro de energia dispersiva	$[K]$
ε^{HB}/k_B:	parâmetro de energia de associação	$[K]$
κ^{HB}:	volume de associação	$[Å^3]$
Λ:	comprimento de onda térmico de de Broglie	$[m]$
ρ:	densidade molar	$[mol \cdot m^{-3}]$
ρ_m:	densidade molecular	$[m^{-3}]$
σ:	diâmetro do segmento esférico	[Å]

REFERÊNCIAS

ALKHATIB, Ismail I. I.; PEREIRA, Luis M. C.; TORNE, Jordi; VEGA, Lourdes F. Polar soft-SAFT: theory and comparison with molecular simulations and experimental data of pure polar fluids. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 22, p. 13171-13191, 2020.

BLAS, Felipe J.; VEGA, Lourdes F. Prediction of Binary and Ternary Diagrams Using the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Equation of State. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 37, n. 2, p. 660–674, 15 jan. 1998.

BLAS, F. J.; VEGA, L. F. Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard-Jones chains with association sites from theory and simulation. Molecular Physics, v. 92, n. 1, p. 135-150, 1997.

CLARK, Gary N. I. et al. Developing optimal Wertheim-like models of water for use in Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) and related approaches. Molecular Physics, v. 104, n. 22–24, p. 3561–3581, 20 nov. 2006.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Chapter 1.12 - Perturbed-Chain-SAFT: development of a new equation of state for simple, associating, multipolar and polymeric compounds. In: BRUNNER, G. (ed.). Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media. [S. l.]: Elsevier, 2004. p. 295-322.

HUBER, Marcia L. et al. The NIST REFPROP Database for Highly Accurate Properties of Industrially Important Fluids. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 61, n. 42, p. 15449–15472, 22 jun. 2022.

HUANG, Stanley H.; RADOSZ, Maciej. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 29, n. 11, p. 2284–2294, nov. 1990.

JOHNSON, J. Karl; ZOLLWEG, John A.; GUBBINS, Keith E. The Lennard-Jones equation of state revisited. Molecular Physics, v. 78, n. 3, p. 591–618, 20 fev. 1993.

JOHNSON, J. Karl; MUELLER, Erich A.; GUBBINS, Keith E. Equation of State for Lennard-Jones Chains. The Journal of Physical Chemistry, v. 98, n. 25, p. 6413–6419, jun. 1994.

KISELEV, S. B.; ELY, J. F. Crossover SAFT Equation of State: Application for Normal Alkanes. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 38, n. 12, p. 4993–5004, 26 out. 1999.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, E. K. Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories. Chichester: John Wiley & Sons, 2009

LLOVELL, Fèlix; VEGA, Lourdes F. Global Fluid Phase Equilibria and Critical Phenomena of Selected Mixtures Using the Crossover Soft-SAFT Equation. The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 3, p. 1350–1362, 23 dez. 2005.

LLOVELL, Fèlix; VEGA, Lourdes F. Prediction of Thermodynamic Derivative Properties of Pure Fluids through the Soft-SAFT Equation of State. The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 23, p. 11427–11437, 19 maio 2006.

MCLINDEN, Mark O; LEMMON, Eric W; JACOBSEN, Richard T. Thermodynamic properties for the alternative refrigerants. International Journal of Refrigeration, v. 21, n. 4, p. 322–338, jun. 1998.

MÜLLER, Erich A.; GUBBINS, Keith E. An Equation of State for Water from a Simplified Intermolecular Potential. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 34, n. 10, p. 3662–3673, out. 1995.

MÜLLER, Erich A.; GUBBINS, Keith E. Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 40, n. 10, p. 2193–2211, 11 abr. 2001.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). Thermophysical properties of fluid systems. NIST Chemistry WebBook, SRD 69. Gaithersburg: NIST, 2023.

VILASECA, O. et al. Phase equilibria, surface tensions and heat capacities of hydrofluorocarbons and their mixtures including the critical region. The Journal of Supercritical Fluids, v. 55, n. 2, p. 755–768, dez. 2010.

INFLUÊNCIA DA FLEXIBILIDADE DAS LIGAÇÕES NA DENSIDADE DO PROPIONATO DE BUTILAMÔNIO POR SIMULAÇÃO MOLECULAR

[1]João Vitor P. Souza, [2]Felipe B. Silva e [3]Lucienne L. Romanielo

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Mestrando em Engenharia Química
[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: joao.souza6@ufu.br

RESUMO. Este trabalho avalia a influência da flexibilidade das ligações na predição da densidade do líquido iônico [BuA][Pr] via simulação molecular. Compararam-se métodos de Monte Carlo e Dinâmica Molecular em duas configurações: flexível (DM-Flex) e com rigidez induzida (DM-Rig, com constante elástica multiplicada por 30). As simulações foram conduzidas no software LAMMPS no ensemble NPT, entre 283,15 K e 333,15 K. Os resultados mostraram que o método de Monte Carlo e o modelo DM-Flex capturaram com excelência o comportamento real do fluido, apresentando desvios inferiores a 1% em relação à literatura (com desvios da ordem de 0,17% a 0,81%). Em contrapartida, o modelo DM-Rig elevou os erros para a faixa de 3,6%. Conclui-se que restringir o movimento da molécula cria uma alta barreira energética que prejudica seu empacotamento. Logo, considerar a flexibilidade estrutural é essencial para garantir a precisão termodinâmica na modelagem deste composto.

Palavras-Chave: lammps, monte carlo, propionato de butilamônio, densidade, potencial harmônico.

INTRODUÇÃO

O interesse no estudo de líquidos iônicos tem crescido significativamente devido à versatilidade estrutural, à baixa volatilidade e à alta estabilidade térmica e eletrônica (Chu *et al.*, 2025). Adicionalmente, esses fluidos têm se consolidado como protagonistas no desenvolvimento de tecnologias limpas e na captura de gases do efeito estufa (Cadena *et al.*, 2004). Nesse contexto, atenção especial é direcionada aos líquidos iônicos próticos, que se destacam pela fácil síntese, formação de ligações de hidrogênio e baixo custo. O propionato de butilamônio ([BuA][Pr]) é um representante dessa classe, formado pela reação entre a n-butilamina e o ácido propiônico. Sua estrutura é composta pelo cátion butilamônio ($[BuA]^+$), derivado da protonação da amina, e pelo ânion propionato ($[Pr]^-$), proveniente da desprotonação do ácido.

O [BuA][Pr] é muito relevante na engenharia química, especialmente no projeto de processos de separação baseados em Equilíbrio-Líquido-Líquido (LLE), devido à sua alta eficiência no rompimento de misturas azeotrópicas complexas (Bittencourt et al., 2019). No entanto, a avaliação e o aprimoramento desses processos na indústria exigem o conhecimento de suas características termofísicas. Na literatura atual, há uma escassez de dados sobre as propriedades termodinâmicas e de transporte desse composto sob diferentes condições de temperatura. Assim, este trabalho tem objetivo determinar e modelar computacionalmente propriedades termodinâmicas, com enfoque na densidade de equilíbrio do sistema, fornecendo dados precisos para a literatura.

Para garantir a precisão do modelo, este trabalho inclui a avaliação do efeito da parametrização das interações intramoleculares, relativas à interação entre dois átomos ligados, buscando identificar a configuração que melhor reproduz os dados experimentais (Bittencourt *et al.*, 2019). Para isso, foram conduzidos três testes computacionais. O primeiro utilizou o método de Monte Carlo, que modela as ligações intramoleculares como rígidas. O segundo e o terceiro empregaram Dinâmica Molecular, avaliando as ligações em um cenário flexível e em outro com rigidez induzida, referenciados como DM-Flex e DM-Rig, respectivamente. A distinção entre as abordagens de dinâmica molecular reside unicamente na calibração do potencial harmônico: na configuração DM-Rig, a constante de força elástica das ligações foi multiplicada por 30 em relação ao modelo base DM-Flex, restringindo os graus de liberdade da molécula.

METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho consistiu em aplicar as técnicas de simulação molecular computacional para determinar as propriedades termodinâmicas do líquido iônico [BuA][Pr]. Para assegurar maior precisão do modelo, diferentes configurações de parâmetros foram utilizadas e validadas quando comparadas aos dados experimentais.

Modelagem do Sistema

Na representação computacional do líquido iônico, a modelagem do sistema avaliou o impacto da rigidez das ligações intramoleculares. O campo de força adotado baseou-se em um modelo generalista previamente validado para líquidos iônicos (Alcantara *et al*., 2020; Romanielo, 2023). Para contornar os efeitos de superpolarização e mimetizar a dinâmica real do fluido, o campo de força generalista adotado empregou a escala de cargas atômicas por 0,8, abordagem consagrada para melhorar a predição de densidades de líquidos iônicos, similar ao proposto por Doherty *et al.* (2017).

A princípio, considerou-se que essas ligações fossem fixas (rígidas) utilizando o método de Monte Carlo. Em subsequência, introduziu-se a flexibilidade das ligações, utilizando o método de Dinâmica Molecular. Foram estruturadas duas configurações distintas, cuja única diferença consiste na calibração da constante elástica associada ao potencial harmônico das ligações, referenciadas neste trabalho como Dinâmica Molecular Flexível (DM-Flex) e Dinâmica Molecular Rígida (DM-Rig). Os parâmetros base utilizados na configuração DM-Flex — incluindo comprimentos de ligação, ângulos de repouso e constantes elásticas — foram obtidos de trabalhos anteriores fundamentados em Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e adaptados de bases de dados clássicas de campos de força (como TraPPE e OPLS), conforme consolidação descrita por Romanielo (2023). Na configuração DM-Rig, a constante foi multiplicada por 30 em relação à DM-Flex, conferindo maior rigidez à estrutura molecular, mas sem fixá-la completamente.

Para descrever matematicamente o campo de força adotado, a energia total do sistema foi particionada em contribuições de átomos ligados e não ligados, a primeira sendo dividida em interações intramoleculares e intermoleculares, e a segunda apenas em contribuições intermoleculares. A dinâmica interna da molécula, englobando a energia de flexão dos ângulos, o estiramento das ligações e a torção dos diedros, foi modelada pelas Equações 1,2 e 3. Em paralelo, as interações não ligadas (intermoleculares), que contabilizam as forças de dispersão/repulsão de van der Waals e as forças eletrostáticas, foram descritas pelas Equações 4 e 5, respectivamente:

$$U_{bend}(\theta) = \left(\frac{k_\theta}{2}\right) \cdot (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (1)$$

$$U_{stretch}(r) = \left(\frac{k_b}{2}\right).(r - r_{eq})^2 \quad (2)$$

$$U_{dihedral}^{OPLS} = a_0 + a_1[1 + \cos(\phi)] + a_2[1 - \cos(2\phi)] + a_3[1 + \cos(3\phi)] \quad (3)$$

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \quad (4)$$

$$U_{Coul} = \frac{(q_i \cdot q_j)}{(4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{ij})} \quad (5)$$

Nestas equações, k_θ representa a constante elástica associada ao potencial harmônico de flexão do ângulo, enquanto θ_{eq} define o seu respectivo valor de repouso (equilíbrio). De forma análoga, k_b e r_{eq} representam a constante elástica e a distância de equilíbrio para o estiramento das ligações. Para o cálculo do potencial torsional, os termos a_0, a_1, a_2 e a_3 atuam como os coeficientes da série de Fourier. Na categoria das interações não ligadas, ε_{ij} e σ_{ij} denotam os parâmetros de energia e de distância (diâmetro de colisão) do modelo de Lennard-Jones, sendo r_{ij} a distância interatômica instantânea entre duas partículas. Por fim, as interações de Coulomb dependem diretamente das cargas atômicas pontuais q_i e q_j, moduladas pela permissividade elétrica do vácuo (ε_0).

Protocolos de Simulação

As simulações baseadas no método Monte Carlo foram conduzidas utilizando o pacote de software Cassandra (Shah *et al*., 2017). Foram utilizados 100 pares do líquido iônico com um raio de corte de 13 Å e aplicou-se a correção de cauda para as interações de longo alcance. Para a geração de cada ponto de dados, executaram-se simulações independentes compostas por uma etapa de equilibração do sistema com pelo menos 200 milhões de passos. Após esse período, com o sistema já em equilíbrio, ocorreu a extração das propriedades durante uma janela de produção de 100 milhões de passos.

Para as rodadas de Dinâmica Molecular,

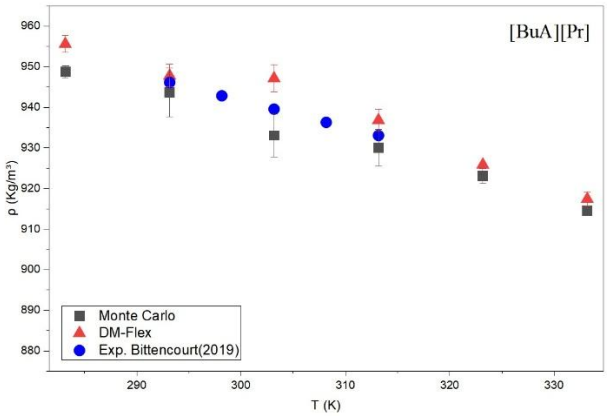
empregou-se o software LAMMPS - Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (Plimpton, 1995). As equações de movimento foram integradas com um passo de tempo de 0,2 fs. Inicialmente, o sistema foi submetido a uma fase de equilibração de 2,5 milhão de passos (0,5 ns) e, após atingir esse estado, a próxima etapa foi a de produção, contendo 5 milhões de passos (1,0 ns) para a extração das médias temporais das propriedades desejadas.

Em ambos os casos, o método empregado utilizou o *ensemble* isotérmico-isobárico (NPT), em que as caixas de simulação são submetidas à pressão e à temperatura constantes, sendo possível calcular o volume de equilíbrio e as flutuações de densidade do sistema. Tais simulações foram feitas em isotermas variando de 283,15 K a 333,15 K, mantendo-se a pressão constante de 1 atm. Para atestar a validade dos parâmetros testados nas configurações rígidas e flexíveis, os resultados obtidos foram diretamente comparados aos valores experimentais documentados por Bittencourt *et al.* (2019).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após garantir que o sistema atingiu o equilíbrio termodinâmico sob pressão de 1 atm para todas as isotermas avaliadas, procedeu-se com a extração da densidade média do [BuA][Pr]. A Figura 1 expõe os resultados simulados pelos métodos de Monte Carlo e Dinâmica Molecular (DM-Flex), utilizando como comparativo os dados experimentais aferidos por Bittencourt et al. (2019).

Figura 1 – Comparação da densidade do [BuA][Pr] em função da temperatura entre dados experimentais e os modelos de simulação Monte Carlo e DM-Flex.



Fonte: os autores (2026).

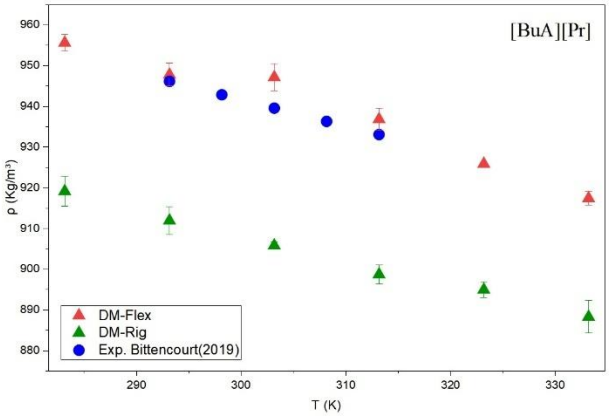
A partir de uma análise visual, é notório que permitir a flexibilidade das ligações fez com que o modelo se aproximasse mais do comportamento real do fluido.

O modelo DM-Flex acompanhou muito bem a queda da densidade com o aumento da temperatura. Como é comum em simulações, existem pequenas diferenças em relação aos dados reais, mas os desvios foram baixos: 0,17% em 293,15 K, 0,81% em 303,15 K e 0,40% em 313,15 K. Além disso, a pequena oscilação no ponto de 303,15 K está dentro da flutuação estatística normal do método, como mostram as barras de erro, o que não prejudica a validade dos resultados.

Da mesma forma, o método de Monte Carlo demonstrou alta precisão, apresentando desvios percentuais de apenas 0,26% (293,15 K), 0,69% (303,15 K) e 0,33% (313,15 K) em relação aos dados de Bittencourt et al. (2019).

Para avaliar exclusivamente o impacto da rigidez da molécula no empacotamento do fluido, a Figura 2 compara as duas abordagens de Dinâmica Molecular (DM-Flex e DM-Rig) com os dados experimentais. Ao observar a curva do modelo DM-Rig (no qual a constante elástica foi multiplicada por 30), nota-se um claro e abrupto distanciamento em relação aos valores reais.

Figura 2 – Impacto da rigidez das ligações intramoleculares na densidade do [BuA][Pr]: comparação entre os modelos flexível (DM-Flex) e rígido (DM-Rig).



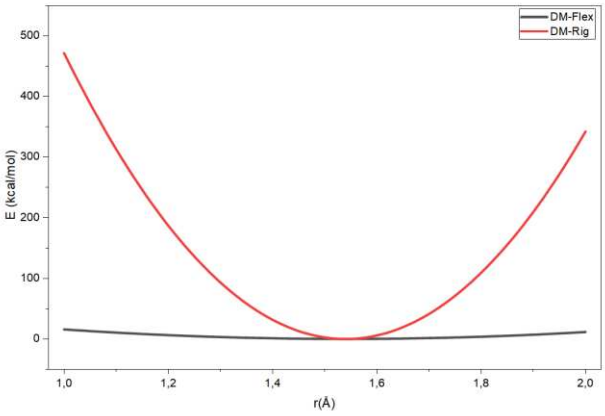
Fonte: os autores (2026).

Enquanto o modelo flexível apresentou desvios menores que 1%, a restrição da flexibilidade fez os erros saltarem para 3,61% (em 293,15 K), 3,59% (em 303,15 K) e 3,68% (em 313,15 K). A densidade calculada pelo modelo rígido é subestimada de forma drástica em todas as temperaturas, provando que travar a flexibilidade das ligações prejudica severamente a predição termodinâmica do sistema.

Fisicamente, a diferença entre as configurações DM-Flex e DM-Rig reside na restrição dos graus de liberdade vibracionais da molécula. A Figura 3 ilustra as

curvas de energia do potencial harmônico de ligação para ambos os casos.

Figura 3 – Comparação do potencial harmônico de estiramento de ligação carbono-carbono (C–C) entre os modelos DM-Flex e DM-Rig.



Fonte: os autores (2026).

A curva mais fechada do modelo DM-Rig indica que o aumento da constante elástica cria uma barreira de energia muito alta. Com isso, o sistema exige muita energia para que as ligações saiam do seu estado de repouso. Esse efeito restringe a movimentação dos átomos e deixa a molécula quase rígida, explicando por que a densidade do fluido caiu tanto. Cabe ressaltar que a Figura 3 não é o resultado da simulação em si, mas sim a plotagem matemática da equação usada no programa para ilustrar essa diferença de energia.

CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou que a consideração da flexibilidade estrutural é um fator determinante e imprescindível para a predição precisa de propriedades termodinâmicas de líquidos iônicos. Através das simulações no ensemble NPT, constatou-se que o modelo flexível (DM-Flex) reproduziu com excelente precisão os dados experimentais de densidade do [BuA][Pr], apresentando desvios inferiores a 1%. Em contrapartida, a imposição de rigidez artificial (modelo DM-Rig) gerou uma alta barreira energética nas ligações, restringindo a mobilidade molecular, e causando subestimações drásticas na densidade, com desvios próximos a 3,6%. Por fim, a análise do potencial harmônico evidenciou que o travamento do sistema gera uma penalidade energética severa que impede o correto empacotamento do fluido. Conclui-se, portanto, que o uso de modelos flexíveis é estritamente necessário para garantir a confiabilidade e o rigor físico em estudos de simulação molecular aplicados a esses compostos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao grupo PET Engenharia Química, à Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo valioso apoio financeiro e suporte institucional para o desenvolvimento deste trabalho.

NOMENCLATURA

a_0,a_1,a_2,a_3:	coeficientes de Fourier do potencial de torção	[-]
[BuA][Pr]:	propionato de butilamônio	[-]
DM-Flex:	Dinâmica Molecular com ligações flexíveis	[-]
DM-Rig:	Dinâmica Molecular com ligações restritas (rígidas)	[-]
E:	energia do potencial harmônico de ligação	[kcal/mol]
k_b:	constante de força elástica de estiramento da ligação	[kcal/mol/Å²]
k_θ:	constante elástica de flexão do ângulo	[kcal/mol/rad²]
LAMMPS:	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator	[-]
NPT:	ensemble isotérmico-isobárico	[-]
q_i,q_j:	cargas atômicas pontuais	[e]
r:	distância interatômica instantânea de estiramento	[Å]
r_{eq}:	distância interatômica de equilíbrio da ligação	[Å]
r_{ij}:	distância interatômica instantânea entre as partículas i e j	[Å]

T:	temperatura do sistema	[K]
U_{bend}:	energia potencial de flexão do ângulo	[kcal/mol]
U_{Coul}:	energia potencial das interações eletrostáticas	[kcal/mol]
$U_{dihedral}$:	energia potencial de torção (diedro)	[kcal/mol]
U_{LJ}:	energia potencial das interações de Lennard-Jones	[kcal/mol]
ε_0:	permissividade elétrica do vácuo	[F/m]
ε_{ij}:	parâmetro de energia do modelo de Lennard-Jones	[kcal/mol]
θ:	ângulo de flexão instantâneo	[rad]
θ_{eq}:	ângulo de equilíbrio de flexão	[rad]
ρ:	densidade do fluido	[kg/m³]
σ_{ij}:	parâmetro de distância do modelo de Lennard-Jones	[Å]
ϕ:	ângulo de torção (diedro)	[rad]

REFERÊNCIAS

ALCANTARA, M. L.; SILVA, P. H. R.; ROMANIELO, L. L.; CARDOZO-FILHO, L.; MATTEDI, S. Effect of water on high-pressure ternary phase equilibria of CO2 + H2O + alkanolamine based ionic liquid. Journal of Molecular Liquids, v. 306, p. 112775, maio 2020.

BITTENCOURT, S. S.; HOGA, H. E.; TORRES, R. B.; D'ANGELO, J. V. H. Thermodynamic properties of binary mixtures of n-butylammonium-based ionic liquids with ethanol at T = (293.15–313.15) K. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 135, n. 4, p. 2519–2539, 2019.

CADENA, C.; ANTHONY, J. L.; SHAH, J. K.; MORROW, T. I.; BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Why Is CO2 So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? Journal of the American Chemical Society, v. 126, n. 16, p. 5300–5308, 2004.

CHU, J.; HE, M.; KONTOGEORGIS, G. M.; LIU, X.; LIANG, X. Screening HFC/HFO and ionic liquid for absorption refrigeration at the atomic scale by the prediction model of machine learning. Green Chemical Engineering, v. 6, n. 3, p. 357–364, set. 2025.

DOHERTY, B.; ZHONG, X.; GATHIAKA, S.; LI, B.; ACEVEDO, O. Revisiting OPLS Force Field Parameters for Ionic Liquid Simulations. Journal of Chemical Theory and Computation, v. 13, n. 12, p. 6131–6145, 2017.

PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. Journal of Computational Physics, v. 117, n. 1, p. 1-19, 1995.

ROMANIELO, L. L. Um campo de força generalista para líquidos iônicos a base de dietilamônio. In: ANAIS DO 24° COBEQ, Salvador, 2023.

SHAH, J. K.; MARIN-RIMOLDI, E.; MULLEN, R. G.; KEENE, B. P.; KHAN, S.; PALUCH, A. S.; RAI, N.; ROMANIELO, L. L.; ROSCH, T. W.; YOO, B.; MAGINN, E. J. Cassandra: An open source Monte Carlo package for molecular simulation. Journal of Computational Chemistry, v. 38, n. 19, p. 1727–1739, 2017.

SOLUBILIDADE DO ÁCIDO BÓRICO EM ÁGUA, ETANOL E SUAS MISTURAS NO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO.

[1]Maria Eduarda M. Zocarato e [2]Ricardo A. Malagoni

[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.martinelli@ufu.br

RESUMO. O ácido bórico (H_3BO_3) é empregado nas indústrias cerâmica, nuclear e farmacêutica, e sua purificação pode envolver cristalização. Este trabalho avaliou o efeito do etanol como cossolvente no equilíbrio sólido-líquido do H_3BO_3. A solubilidade foi determinada por gravimetria em etanol puro e em mistura água:etanol 1:1 (m/m), entre 283,15 e 343,15 K, e comparada a dados anteriores em água. A equação de Van't Hoff correlacionou a fração molar em etanol ($R^2 = 0,967$), com entalpia aparente de dissolução de 21,7 kJ·mol^{-1}. Em fração molar, os valores cresceram na ordem água < mistura < etanol. O modelo de Jouyban-Acree apresentou Desvio Absoluto Médio Percentual (ARD%) de 1,04% para a composição estudada.
Palavras-Chave: método gravimétrico, equação de Van't Hoff, entalpia de dissolução, cristalização, fração molar.

INTRODUÇÃO

O ácido bórico é um ácido de Lewis fraco, que atua aceitando o íon hidróxido (OH^-), em vez de doar prótons. Apresenta-se como cristais incolores e sua solubilidade em água aumenta com a temperatura (COTTON; WILKINSON, 2005). É utilizado nas indústrias cerâmica, nuclear e farmacêutica, o que torna sua purificação por cristalização relevante para a engenharia.

Um estudo anterior do grupo determinou o equilíbrio sólido-líquido do sistema H_3BO_3 + água entre 283,15 e 343,15 K. As frações molares de ácido bórico na solução saturada variaram de 0,0102 a 0,0535, com ajuste pela equação de Van't Hoff ($R^2 = 0,999$) e entalpia aparente de dissolução de 22,3 kJ·mol^{-1} (ZOCARATO; MALAGONI, 2026). A extensão do estudo para etanol e misturas água-etanol permite avaliar quantitativamente seu emprego como antissolvente (YALKOWSKY; ROSEMAN, 1981; JOUYBAN, 2008).

Modelos de cossolvência combinam os dados dos solventes puros para estimar a solubilidade em misturas. O modelo log-linear de Yalkowsky e Roseman é a forma mais simples, enquanto a inclusão de termos de interação descreve desvios sistemáticos da idealidade (RUBINO; YALKOWSKY, 1987; JOUYBAN, 2008).

Este trabalho teve como objetivos determinar a solubilidade do ácido bórico, expressa em fração molar, em etanol puro e em mistura água:etanol 1:1 (m/m), correlacionar os dados dos solventes puros pela equação de Van't Hoff e avaliar o modelo de Jouyban-Acree para a mistura.

METODOLOGIA

Materiais e Reagentes

Utilizou-se ácido bórico (H_3BO_3) de pureza analítica mínima de 99,5% (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.), água destilada obtida em purificador por osmose reversa (Gehaka, modelo OS20 LX) e álcool etílico absoluto PA, com pureza mínima de 99,5% (Êxodo Científica).

Procedimento experimental

A solubilidade foi determinada pelo método gravimétrico em célula de equilíbrio de vidro borossilicato (aproximadamente 70 mL), com temperatura controlada por banho ultratermostático (Nova Ética, TE-085, ±0,1 K) e monitorada por termopar (FullGauge, TIC-17RGTi).

Foram avaliados três sistemas solventes: água pura, etanol puro e mistura água:etanol 1:1 (m/m). Para cada sistema, o H_3BO_3 foi adicionado em porções sucessivas a aproximadamente 50 mL de solvente, em quantidade suficiente para manter sólido não dissolvido em excesso e alcançar o equilíbrio da fase líquida saturada. A suspensão permaneceu sob agitação magnética por 4 h (TECNAL, TE-0851) e em repouso por 2 h. Em seguida, retiraram-se quatro alíquotas de 4

mL da fase líquida saturada com seringa termicamente ambientada. As alíquotas foram pesadas em balança analítica (TECNAL, ATX224) e secas em estufa (TEKNAL, VIG 1000) a 333,15 K até massa constante. A massa de ácido dissolvido foi obtida pela diferença entre as massas úmida e seca.

Os dados de água pura foram obtidos no estudo anterior do grupo, pelo mesmo procedimento, e utilizados como referência. O etanol puro foi avaliado a 283,15, 298,15, 313,15 e 343,15 K. A mistura água:etanol 1:1 foi avaliada a 283,15, 313,15 e 343,15 K; portanto, 298,15 K constitui um ponto adicional apenas do conjunto em etanol. Foram realizadas quatro réplicas por temperatura.

Tratamento de dados

A fração molar experimental do ácido bórico (x_1) foi calculada pela Equação 1.

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2+n_3} \quad (1)$$

Em que n_1, n_2 e n_3 representam o número de mols de ácido bórico, água e etanol, respectivamente. Para os solventes puros, empregou-se a equação de Van't Hoff (Equação 2), e a entalpia aparente de dissolução foi calculada pela Equação 3.

$$\ln x_{1,i} = A_i + \frac{B_i}{T} \quad (2)$$

$$\Delta Hdiss = -Bi \cdot R \quad (3)$$

Em que A_i é adimensional, B_i é expresso em K, i identifica o solvente, T é a temperatura absoluta em K e R é a constante universal dos gases (8,314 J·mol^{-1}·K^{-1}). A entalpia é obtida em J·mol^{-1}.

Para representar os dados de água na comparação gráfica, utilizou-se o ajuste obtido no estudo anterior (Equação 4).

$$ln\, x_{1,água} = 4{,}8585 - 2682{,}6/T \quad (4)$$

Para a mistura água:etanol, os dados foram correlacionados pelo modelo de Jouyban-Acree (Equação 5) (JOUYBAN; ACREE JR., 2018).

$$\ln x_{1,m} = w_2 \ln x_{1,2} + w_3 \ln x_{1,3} + \frac{w_2 w_3}{T} J_0 \quad (5)$$

Em que $x_{i,m}$ é a fração molar de ácido bórico na mistura; w_2 e w_3 são as frações mássicas isentas de soluto de água e etanol; $x_{1,2}$ e $x_{1,3}$ são as frações molares calculadas nos solventes puros; T é a temperatura absoluta em K; e J_0 é o parâmetro de interação, expresso em K. Como somente a composição $w_2 = w_3 = 0{,}50$ foi avaliada, os dados permitem estimar apenas J_0. Termos de ordem superior exigiriam resultados em diferentes composições da mistura.

O desempenho foi avaliado pelo Desvio Absoluto Médio Percentual (ARD%). O indicador foi calculado pela Equação 6.

$$\text{ARD\%} = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^{N} \left| \frac{x_{1,exp} - x_{1,calc}}{x_{1,exp}} \right| \quad (6)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as médias das quatro determinações gravimétricas em etanol puro e os respectivos desvios-padrão amostrais, expressos na mesma escala da fração molar.

Tabela 1 – Fração molar experimental do ácido bórico em etanol puro em função da temperatura.

T (K)	$x_{1,exp}$ ($\times 10^{-2}$) [-]	σ ($\times 10^{-2}$) [-]
283,15	1,931	0,822
298,15	3,701	1,699
313,15	4,178	0,465
343,15	10,482	0,064

Fonte: os autores (2026). σ: desvio-padrão amostral das quatro réplicas.

Os coeficientes de variação foram 42,6%, 45,9%, 11,1% e 0,6% a 283,15, 298,15, 313,15 e 343,15 K, respectivamente. A elevada dispersão relativa nos dois primeiros pontos indica que pequenas variações de massa têm maior efeito quando a quantidade de ácido recuperada é baixa; por isso, esses resultados devem ser interpretados com maior cautela.

O ajuste de Van't Hoff (Equação 2) para o etanol puro resultou em: $ln(x_1, etanol) = 5{,}3235 - 2614{,}3/T$, com $R^2 = 0{,}967$ e $\Delta H_{(diss)} = 21{,}7$ kJ·mol^{-1}.

O coeficiente B_i negativo fornece ΔH_{diss} positivo pela Equação 3; portanto, a dissolução é endotérmica. O valor de 21,7 kJ·mol^{-1} é próximo ao obtido em água (22,3 kJ·mol^{-1}), coerente com a contribuição da ruptura da rede cristalina e da formação de ligações de hidrogênio entre soluto e solvente (COTTON; WILKINSON, 2005).

A Tabela 2 apresenta as médias e os desvios-padrão das quatro determinações realizadas na mistura água:etanol 1:1 (m/m).

Tabela 2 – Fração molar experimental do ácido bórico na mistura água:etanol 1:1 (m/m).

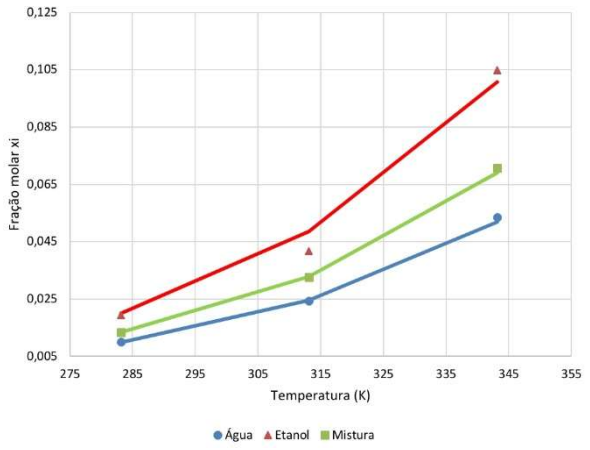
T (K)	$x_{i,exp}(\times 10^{-2})$ [-]	$\sigma(\times 10^{-2})$ [-]
283,15	1,322	0,035
313,15	3,255	0,061
343,15	7,068	0,133

Fonte: os autores (2026). σ: desvio-padrão amostral das quatro réplicas.

Na mistura, a fração molar aumentou de 1,322 × 10^{-2} a 7,068 × 10^{-2} entre 283,15 e 343,15 K. Os coeficientes de variação ficaram entre 1,9% e 2,6%, indicando maior precisão dos valores em relação à observada para o etanol puro nas menores temperaturas.

A Figura 1 compara os dados experimentais deste trabalho com os resultados em água do estudo anterior e apresenta as curvas calculadas pelos modelos.

Figura 1 – Fração molar do ácido bórico em água, etanol puro e mistura água:etanol 1:1 (m/m) em função da temperatura: símbolos, dados experimentais; linhas, ajustes de Van't Hoff (água e etanol) e do modelo de Jouyban-Acree (mistura).



Fonte: os autores (2026).

A Figura 1 combina os dados de água do estudo anterior com os resultados das Tabelas 1 e 2. Nas temperaturas comuns (283,15, 313,15 e 343,15 K), a fração molar cresce na ordem água < mistura < etanol. Em todos os sistemas, o aumento da temperatura elevou a fração molar do ácido bórico na solução saturada.

Em água, as frações molares experimentais foram 0,01015, 0,02442 e 0,05354 a 283,15, 313,15 e 343,15 K, frente a 0,01043, 0,02497 e 0,05166 obtidos após conversão dos valores de referência, com desvios de -2,6%, -2,2% e 3,6% (CRAPSE; KYSER, 2011; U.S. BORAX, s.d.). Em etanol a 298,15 K, a fração molar experimental foi 0,03701, inferior a 0,09191 após a conversão da referência técnica. Essa diferença, maior que a dispersão das réplicas, indica a necessidade de repetir o ponto e confirmar o equilíbrio por método analítico independente.

Aplicando a Equação 5 com $w_2 = w_3 = 0,50$, obteve-se $J_0 = -63,608$ K e os valores calculados da Tabela 3.

Tabela 3 – Frações molares experimental e calculada pelo modelo de Jouyban-Acree para a mistura água:etanol 1:1 (m/m).

T (K)	$x_{i,exp}$ [-] $(\times 10^{-2})$	$x_{i,calc}$ [-] $(\times 10^{-2})$	Desvio relativo (%)
283,15	1,322	1,322	0,000
313,15	3,255	3,280	0,771
343,15	7,068	6,920	2,347

Fonte: os autores (2026).

O modelo reproduziu o ponto de 283,15 K e apresentou desvios relativos de 0,771% e 2,347% a 313,15 e 343,15 K, respectivamente. O maior desvio ocorreu na temperatura mais elevada, mas permaneceu inferior a 2,5%.

O ARD% calculado pela Equação 6 foi 1,04%, abaixo dos erros de vários pontos percentuais relatados para modelos de cossolvência (JOUYBAN, 2008). O resultado descreve adequadamente a composição 1:1 estudada, mas não comprova capacidade preditiva para outros teores de etanol.

CONCLUSÃO

O trabalho atingiu o objetivo de determinar a solubilidade do ácido bórico em etanol puro e na mistura água:etanol 1:1 (m/m) e de comparar os resultados com o sistema aquoso. A equação de Van't Hoff descreveu os dados dos solventes puros, com entalpias aparentes de dissolução de 22,3 kJ·mol^{-1} em água e 21,7 kJ·mol^{-1} em etanol.

Na base adotada neste estudo, a fração molar aumentou com a temperatura e seguiu a ordem água < mistura < etanol nas temperaturas comuns. O modelo de Jouyban-Acree representou a composição 1:1 com ARD% de 1,04%.

Embora sejam encontrados na literatura valores pontuais de solubilidade do ácido bórico em etanol e em misturas aquoso-alcoólicas, não foram localizados dados

experimentais diretamente comparáveis aos deste trabalho, considerando simultaneamente a composição do solvente, a faixa de temperatura, a expressão da solubilidade em fração molar e o procedimento experimental empregado. Dessa forma, a discussão foi baseada no comportamento dos dados experimentais, na dispersão das réplicas e na capacidade de representação dos modelos utilizados.

Como próximos passos, recomenda-se repetir os ensaios em etanol nas menores temperaturas, validar os resultados por método analítico independente e avaliar outras proporções água:etanol para estimar parâmetros de interação de ordem superior.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPEMIG, pelo suporte financeiro, e ao Laboratório de Cristalização (Sala 1Z-B 108, FEQUI/UFU) pela infraestrutura disponibilizada.

NOMENCLATURA

x_1:	Fração molar experimental de ácido bórico	[-]
$x_{1,2}$ e $x_{1,3}$:	Frações molares calculadas de ácido bórico em água e etanol	[-]
$x_{1,m}$:	Fração molar calculada de ácido bórico na mistura água:etanol	[-]
T:	Temperatura absoluta	[K]
A_i e B_i:	Parâmetros de Van't Hoff do solvente i	[-] e [K]
ΔH_{diss}:	entalpia aparente de dissolução	[kJ·mol^{-1}]
R:	constante universal dos gases	[J·mol^{-1}·K^{-1}]
w_2 e w_3:	frações mássicas isentas de soluto de água e etanol	[-]
J_0:	parâmetro de interação de Jouyban-Acree	[K]
N:	número de pontos experimentais	[-]
ARD%:	Desvio absoluto médio percentual	[%]

REFERÊNCIAS

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6. ed. New York: Wiley-Interscience, 2005.

CRAPSE, K. P.; KYSER, E. A., III. Literature Review of Boric Acid Solubility Data. Aiken (SC): Savannah River National Laboratory, SRNL-STI-2011-00578, 2011. DOI: 10.2172/1025802.

JOUYBAN, A. Review of the cosolvency models for predicting solubility of drugs in water-cosolvent mixtures. *Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences*, v. 11, n. 1, p. 32-58, 2008.

JOUYBAN, A.; ACREE JR., W. E. Mathematical derivation of the Jouyban-Acree model to represent solute solubility data in mixed solvents at various temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, v. 256, p. 541-547, 2018.

RUBINO, J. T.; YALKOWSKY, S. H. Cosolvency and deviations from log-linear solubilization. *Pharmaceutical Research*, v. 4, n. 3, p. 231-236, 1987.

U.S. BORAX. Optibor Boric Acids: Product Data Sheet. Boron, CA, s.d. Disponível em: https://www.borax.com/resources/data-sheets/optibor-boric-acids. Acesso em: 11 set. 2026.

YALKOWSKY, S. H.; ROSEMAN, T. J. Solubilization of drugs by cosolvents. In: YALKOWSKY, S. H. (ed.). *Techniques of Solubilization of Drugs*. New York: Marcel Dekker, 1981. p. 91-134.

ZOCARATO, M. E. M.; MALAGONI, R. A. Equilíbrio sólido-líquido do sistema químico ácido bórico em água. Dados não publicados, 2026.

Índice de autores

Clique no número da página para acessar o trabalho | Página 1 de 6

A

Adriano Alves Ferreira Rosa
210, 224

Adrielle Aparecida Paulista Ribeiro
229

Alceu Vinicius Roncoletta Belone
385

Alex Guillen Borring
210, 224

Alexandro da Silva Alves
89

Amabile Maria Chiele
351

Ana Beatriz Sousa Santana
289, 342

Ângelo Fernandes Diniz
139

Anna Laura Tuissi Andreolo Oliveira
361

Anny Karollyne Brandão Fernandes
310

Antonio Otavio T. Patrocinio
96

Arthur Rodrigues Almeida
276

B

Bianca do Carmo Souza
318

B

Brendon Araujo dos Santos
251

Bruno Melo e Silva
80, 189

C

Camilly Neves Caldeira
381

Carla Eponina Hori
355, 385

Carolina Gonçalves Oliveira
16

Caroline Ortega Terra Lemos
355

Claudio Roberto Duarte
139, 147

Cláudio Teodoro de Carvalho
16

Cristian Eduardo Dias e Silva
256

D

Daniela Aparecida Santos
173

Danylo de Oliveira Silva
43, 261, 281

Diego Alves Peixoto
34

Diogo Pimentel de Sá da Silva
281, 326

Índice de autores

Clique no número da página para acessar o trabalho | Página 2 de 6

D

Djenaine de Souza
52

E

Edson Nossol
34

Eduardo M. Richter
21

Eloízio J. Ribeiro
224

Erik N. Barbosa
206

Erik Nassif Barbosa
196, 201

Erisson Paulo Borges Lopes
177

F

Fabiana Regina Xavier Batista
173, 177

Fábio de Oliveira Arouca
124, 132, 243, 295, 303, 318, 334

Felipe Borges Silva
102, 251, 271, 351, 369, 391, 399

Fernanda C. O. L. Martins
21

Filipe Eloy Rodrigues de Oliveira
147

Flávia Marques Fagundes
124, 243, 295, 303, 318, 334

F

Flávia Marquez Fagundes
132

Fran Sérgio Lobato
108, 124, 132, 243, 295, 303, 318, 334

G

Gabriel Henrique Cabral Barthasson
261

Gabriel Vaz de Almeida
318

Gabriela Cristina Oliveira Santos
243

Gabriela Cunha e Souza
80, 189

Gabriela S. Spirlandelli
64

Geovana F. de Moraes
64

Grazielle Emanuella de Souza dos Santos
72

Gustavo Martins de Almeida
124, 132, 303

H

Hudson Breno Martins de Oliveira
369, 391

I

Iara Rossi
229

Igor Batista de Sá
162

Índice de autores

Clique no número da página para acessar o trabalho | Página 3 de 6

I

Isabel Alves Costa
124, 132, 303

Isabella Bellanga Belotto
218

Isadora Basso Esteves Pires
58

Ismarley Lage Horta Morais
85

Iuri Ferreira Veiga
196, 201, 206

J

Jezzyne Freire de Lima
295

João Jorge Ribeiro Damasceno
27, 124, 132, 243, 295, 303, 318, 334

João Otávio Mazetti de Araújo
355

João Paulo Tavares de Alcântara
281, 326

João Victor Delfino Silva
72

João Vitor Peres de Souza
102, 399

José Vaz Pinheiro Neto
229

Julia Cruz Marroques
210, 224

J

Júlia F. do Nascimento Almeida
52

Júlia Gomes Almeida
342

Julia Hoblos
85

Juliana de Souza Ferreira
58, 80, 189

Juliana Gonçalves Simão Belizário
96

Juliana S. Ferreira
183

Jussara Maria Martins de Almeida Afonso
210, 224

K

Kristopher Rodrigues Dorneles
361

L

Laila Alonso
218, 267

Laís Ribeiro Pampanini
229

Larissa Soares de Menezes
218, 267

Laura Procópio Maia Furbino
235, 256

Leonardo Mendes de Oliveira
295

Índice de autores

Clique no número da página para acessar o trabalho | Página 4 de 6

L

Líbia Diniz Santos
64, 218, 267

Lígia Valquíria Ribeiro Salomão
89

Lorranne Marins Gonçalves
52, 218, 342, 361

Luana A. Machado
183

Lucienne Lobato Romanielo
102, 251, 271, 351, 369, 391, 399

Luís Cláudio Oliveira Lopes
116, 139, 147

Luís Eduardo Esteves de Oliveira
267

Luís Felipe Bento Bessa
147

Luiz Gustavo Martins Vieira
155, 261, 267, 276, 281, 326

Luiz Henrique Dall' Antonia
89

M

Marcela Vieira Caixeta Machado
218

Marcos Antonio de Souza Barrozo
64, 72

Marcos de Souza
89

M

Marcus Vinicius Urbinatti Borelli
289

Maria Eduarda Bicego Silva
385

Maria Eduarda G. de Souza
183

Maria Eduarda Martinelli Zocarato
404

Maria Fernanda Rosa Campos
177

Maria Gabriela Lacerda Cabral Silva
21

Maria V. F. da Silva
64

Mariana R. Oliveira
116

Marina Cabral Cunha
177

Marina P. Fernandes
183

Marina Seixas Pereira
235, 256

Matheus Feliphe Silva Dutra
173

Índice de autores

Clique no número da página para acessar o trabalho | Página 5 de 6

M

Matheus Martins da Silveira
58, 196, 201, 206, 229

Michele Verena Conceição Oliveira da Silva
34

Miguel Stefani Amâncio Lintz
210, 224

Mikaela Serafim Miranda
218, 267

Miria Hespanhol Miranda Reis
96, 289, 310, 342, 361

Miriam Maria de Resende
80, 167, 189, 210, 224, 229

N

Naira Souza Dias Pinheiro
43

Nathália A. L. Costa
64

Nícolas Carneiro Ferreira Cunha
167

Nicolas Kenzo Sato
229

P

Paula Guimarães Albino
210, 224

Pedro Afonso Oliveira
108

P

Pedro Antonio Alvarado de Oliveira
271

Pedro Augusto Almeida de Macedo
276

Pedro Henrique Pazim da Silva
89

Pedro Ivo da Silva Maia
16

Pedro Paulo Nogueira Mendonça
27

Pedro Rabelo Rocha
108

Pedro Topasso Sertoro
243

R

Rafael Alves Figueiredo
27

Rafael Aparecido Carvalho Souza
16

Rafael Yuri Medeiros Barbosa
147, 162

Rayane dos Santos Oliveira
229

Rayelle C. Silva
183

Índice de autores

Clique no número da página para acessar o trabalho | Página 6 de 6

R

Ricardo Amâncio Malagoni
155, 375, 381, 404

Rodrigo A. A. Muñoz
21

Rodrigo Carrilho da Cunha
155, 326, 375

Rosemaria Alves Pereira Dutra
58

Rubens Gedraite
162

S

Sabrina Bento Luís Intato
289, 342

Sal Perez
155, 375

Sarah Arvelos Altino
147, 235, 310

Sérgio M. S. Neiro
116

T

Tais Magalhães Abrantes Pinheiro
229

Tales Medina Teixeira
80, 189

Tewton Wai Wai
58

T

Thais Cristina Prado de Souza
16

Thamayne V. de Oliveira
196, 201, 206

Thawanny Martins dos Anjos Silva
34

Thiago C. Oliveira
21

Thiago Royer Leão
334

Thiago Vaz da Costa
116, 139, 147

V

Vicelma L. Cardoso
183, 196, 201, 206

Victor J.R. Santos
167

Victor Marcelo Deflon
16

Víctor Mitleton Herrera
72

Vinícius Pimenta Barbosa
147, 162

Y

Yanne Novais Kyriakidis
326

XXVII Jornada em Engenharia Química

VII Semana da Pós-Graduação em Engenharia Química



Onde moléculas encontram propósito e ideias se tornam soluções

21 a 26 de setembro de 2026 | Uberlândia - MG

ISSN 2965-095X