

I Encontro de PESQUISA



“Um Olhar Interdisciplinar”

Renê Francisco Hellman
(Coordenador)

Donizeth Aparecido dos Santos
Eliane Young Blood
Expediterson Braz Marques
Ivo Neitzel
Osvaldo Vieira
Rubiane Ganascim Marques
(Organizadores)

Engenharias em visões interdisciplinares

Coletânea do I Encontro de Pesquisa da FATEB

Copyright do texto © 2015 – FATEB

Engenharias em visões interdisciplinares

Renê Francisco Hellman (Coordenador)

Donizeth Aparecido dos Santos, Eliane Young Blood, Expediterson Braz Marques, Ivo Neitzel,
Oswaldo Vieira, Rubiane Ganascim Marques (Organizadores)

Paula Regina Pontara
(Editora)

Renê Francisco Hellman
(Coordenador Geral do I Encontro de Pesquisa da FATEB)

Comitê Gestor
Eliane Young Blood
Ivo Neitzel
Priscila Bahena da Silva e Silva

Comissão de Avaliação
Alencar Frederico Margraf – Direito
Expediterson Braz Marques – Engenharia de Produção
Pedro Fernandes Neto – Engenharia Civil
Ricardo Domingues Ribas – Educação Física
Elisangela Lagos – Ciências Contábeis
Gislene Lössnitz Bida – Pedagogia
Pauline Balabuch de Goes – Administração
Rodrigo José Ferreira Lopes – Administração
Rubiane Ganascim Marques – Engenharia Química

Comissão de Execução
Donizeth Aparecido dos Santos
Getulio Nunes Gonçalves
Marcia Maria Galucha Esculápio
Oswaldo Vieira
Denise Zempulski
Sandra Regina Merlo

Agência Brasileira do ISBN

ISBN 978-85-67900-65-0



As ideias veiculadas e opiniões emitidas nos capítulos, bem como a revisão dos mesmos, são de inteira responsabilidade de seus autores.
É permitida a reprodução dos artigos desde que seja citada a fonte.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	9
CAPÍTULO 1 – Engenharia de reações químicas e biotecnologia	
UTILIZAÇÃO DO MICRO-ORGANISMO ALCALOFÍLICO BACILLUS FIRMUS CEPA 37 NA OBTENÇÃO DA ENZIMA CICLOMALTODEXTRINA GLUCANO - TRANSFERASE (CGTASE)	10
Maicon Ramon Bueno Flávia Sayuri Arakawa Murilo Andrade Barbosa Janaina Fernandes Medeiros Tássia Rhuna Tonial dos Santos José Eduardo Olivo	
AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO DA AUTÓLISE DE CÉLULAS DE LEVEDURAS UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS	23
Mônica Lady Fiorese Grettya Maria Assunção Veronice Slusarski-Santana Leila Denise Fiorentin-Ferrari Fabiano Bisinella Scheufele Tárcio Enrico Savoldi	
PROCESSO PRODUTIVO FERMENTADO DE MORANGO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	44
Murilo Barbosa de Andrade Guilherme Augusto Perim Tássia Rhuna Tonial dos Santos Gimerson Weigert Subtil Maicon Ramon Bueno Flávia Arakawa ⁶ e Rubiane Ganascim Marques	
REFORMADORES DE METANOL ACOPLADOS A CÉLULAS A COMBUSTÍVEL: UMA BREVE DISCUSSÃO	57
Raphael Menechini Neto Giane Gonçalves Lenzi Tatiane Caroline Ferrari Onelia Aparecida Andreo dos Santos Regina Maria Matos Jorge Luiz Mario de Matos Jorge	
UMA REVISÃO SOBRE A IMPORTÂNCIA DA REAÇÃO DE WATER-GAS SHIFT EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL AUTÔNOMAS	71
Tatiane Caroline Ferrari Raphael Menechini Neto Onélia Aparecida Andreo dos Santos Giane Gonçalves Lenzi Mara Heloisa Olsen Escaliente Luiz Mario de Matos Jorge	

SUMÁRIO

CAPÍTULO 2 – Meio Ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA DOS AFLUENTES DO RIO IPIGUÁ	81
Ana Paula Lopes	
Bruno Rafael Machado	
Edmilson Antonio Canesin	
Ana Cláudia Ueda	
Graciana Freitas Palioto	
Rúbia Michele Suzuki	
Ana Maria Ferrari-Lima	
UTILIZAÇÃO DO MÉTODO ELETROFLOCULAÇÃO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	90
Diéry de Lima Carvalho	
Marco Antonio Cardoso de Souza	
Denise Aparecida Zempulski	
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PRATA E ÓXIDO DE COBRE IMPREGNADAS EM CARVÃO ATIVADO PARA APLICAÇÃO ANTIBACTERIANA NO TRATAMENTO DE ÁGUA	99
Flávia Sayuri Arakawa	
Maicon Ramon Bueno	
Tássia Rhuna Tonial dos Santos	
Murilo Barbosa Andrade	
Marcela Fernandes Silva	
Rosângela Bergamasco	
CARVÃO ATIVADO MODIFICADO COM COMPOSTOS METÁLICOS NANOPARTICULADOS: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	110
Flávia Sayuri Arakawa	
Maicon Ramon Bueno	
Tássia Rhuna Tonial dos Santos	
Murilo Barbosa de Andrade	
Quelen Letícia Shimabuku	
Marcela Fernandes Silva	
Paulo Henrique Souza Almeida	
Priscila Ferri Codebella	
Rosângela Bergamasco	
UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA PAPELEIRA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE TIJOLOS	123
Gimerson Weigert Subtil	
Leandro Izidio Lopes	
Alexandre Augusto de Andrad	
Louise Taborda	
Guilherme Augusto Perim	
Murillo Barbosa de Andrade	
Leticia Raphaela Alves da Silva Belinovski Damico	
APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS FLORESTAIS	132
Ivo Neitzel	
Anderson Carlos Damico	
Renato Kreczkiuski	

SUMÁRIO

HIDRODINÂMICA DE REATOR TERCIÁRIO ALTERNATIVO DE LEITO FIXO PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA CARBONÁCEA E NITROGÊNIO Jorge Luis Rodrigues Pantoja Filho Tais Yassuda Atila Brizola Ribas Eugenio Foresti	142
MODELAGEM DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL Louise Maria Janz Taborda Leticia Raphaela Alves da Silva Belinovski Damico Denise Aparecida Zempulski Ana Ferrari Lima Gimerson Weigert Subtil Leandro Izidio Lopes Rubiane Ganascim Marques	156
TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DO EFLUENTE DO BRANQUEAMENTO COM ÓXIDO DE ZINCO Louise Maria Janz Taborda Leticia Raphaela Alves da Silva Belinovski Damico Daiane Diniz Costa TássiaRhunaTonial dos Santos Geraldo Aguiar Coelho Rubiane Ganascim Marques	172
UTILIZAÇÃO DE ZnO PARA A FOTODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DE CELULOSE E PAPEL Marcelo Luiz Ferreira Janaina Ferreira Quintiliano Rubiane Ganascim Marques	187
REÚSO DE ÁGUA EM UMA INDÚSTRIA DE INSUMOS AGRÍCOLAS Rodrigo José Ferreira Lopes Flavianny Mikalouski Ricardo Nagami Costanzi	203
BIOMASSA E FIXAÇÃO DE CARBONO EM TABEBUIA CASSINOIDES (Lam.) DC. Rodrigo Lima Carlos Roberto Sanquetta Sebastião do Amaral Machado	215
FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DIAMÉTRICA DE MEYER I E II Rodrigo Lima Nelson Yoshihiro Nakajima Sebastião do Amaral Machado Átila Brizola Ribas	229
MONITORAMENTO BACTERIOLÓGICO DA FOSSA SÉPTICA BIODIGESTORA DA CIDADE DE MARIALVA/ PR Rosa Maria Ribeiro Marceluci Oliveira Alves João Olavo Almeida Prado de Oliveira Márcia Aparecida Andreazzi José Maurício Gonçalves dos Santos Natália Cavalini Paganini	240

SUMÁRIO

COMBINAÇÃO DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO VISANDO A REDUÇÃO DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS UTILIZANDO O COAGULANTE MORINGA OLEIFERA LAM Tássia Rhuna Tonial dos Santos Marcela Fernandes da Silva Murilo Barbosa de Andrade Maicon Ramon Bueno Flávia Arakawa Letícia Nishi Marcelo Fernandes Vieira Rosângela Bergamasco	250
DESENVOLVIMENTO DE COAGULANTE MAGNÉTICO BASEADO EM EXTRATO DE SEMENTES DE Moringa oleífera Lam E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA TRATAMENTO DE ÁGUA Tássia Rhuna Tonial dos Santos Marcela Fernandes da Silva Murilo Barbosa de Andrade Letícia Nishi Priscila Ferri Coldebella Maicon Ramon Bueno Flávia Arakawa Rubiane Ganascim Marques Marcelo Fernandes Vieira Rosângela Bergamasco	261
DESINFECÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS DO PROCESSAMENTO DO SORO DE LEITE POR FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE Veronice Slusarski-Santana Mônica Lady Fiorese Leila Denise Fiorentin-Ferrari Grettya Maria Assunção Héllen Karoline Spricigo de Souza Ana Cecília Ferruzzi	272
CAPÍTULO 3 – Modelagem, simulação, otimização e controle de processo	
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS POROSAS PLANAS UTILIZANDO A TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES Flávia Fernanda Mayumi Susuki Akira Ito Eneida Sala Cossich Paulo Roberto Paraíso Rosângela Bergamasco	285
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PVDF/PMMA COM OS ADITIVOS KCl E LiCl Flávia Fernanda Mayumi Susuki Akira Ito Eneida Sala Cossich Paulo Roberto Paraíso Rosângela Bergamasco	297

SUMÁRIO

ADSORÇÃO EM BATELADA UTILIZANDO O BAGAÇO DE LARANJA E A ZEÓLITA NO TRATAMENTO DE UMA SOLUÇÃO SINTÉTICA À BASE DE CORANTE TÊXTIL	309
Leila Denise Fiorentin-Ferrari Monica Lady Fiorese Veronice Slusarski-Santana Aparecido Nivaldo Modenes Nehemias Curvelo Pereira Grettya Maria Assunção Giulia Mezoni	

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA REAÇÃO DE WATER-GAS SHIFT A BAIXAS E MÉDIAS TEMPERATURAS PARA A APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL AUTÔNOMAS	321
Tatiane Caroline Ferrari Raphael Menechini Neto Onélia Aparecida Andreo dos Santos Mara Heloisa Olsen Escalante Luiz Mario de Matos Jorge	

CAPÍTULO 4 – Tecnologia de produção de celulose e papel

CARACTERIZAÇÃO E MONITORAMENTO DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL DE UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL	332
Atila Brizola Ribas Carlos Magno de Sousa Vidal Rodrigo Lima	

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE DO SABÃO DE TALL OIL EM LABORATÓRIO	344
Maicon Ramon Bueno Janaina Ferreira Quintiliano Rubiane Ganascim Marques	

TRANSFERÊNCIA SIMULTÂNEA DE CALOR E MASSA EM REGIME TRANSIENTE EM BOBINAS DE CARTÃO	359
Rui Cezar Frazão do Nascimento Ivo Neitzel	

CAPÍTULO 5 – Engenharia de Produção

UMA INVESTIGAÇÃO DOS COMPONENTES RELACIONADOS COM O SUCESSO DA TPM	381
Ademir Stefano Piechniki João Henrique Berssanette Leandro Roberto Baran	

CUSTOMIZAÇÕES NA NOTAÇÃO UML PARA MAIOR ADERÊNCIA À ANÁLISE DE REQUISITOS DE APLICAÇÕES PARA DISPOSITIVOS MÓVEIS	397
Joaldo de Carvalho Wesley Xavier de Oliveira André Luiz Gasparro Sevilha Rodrigo Clemente Thom de Souza	

SUMÁRIO

QUALIDADE ATRAVÉS DA ÓTICA DA MELHORIA CONTÍNUA: UM ESTUDO DE CASO NA INDÚSTRIA DE PAPEL KLABIN S.A, TELÊMACO BORBA – PR.	408
Rodrigo José Ferreira Lopes Ezequiel de Paula da Silva	

CAPÍTULO 6 – Engenharia Civil

ANÁLISE DE CONHECIMENTO PRÉVIO SOBRE PLANO DE ABANDONO NO COLÉGIO ESTADUAL WOLFF KLABIN DE TELÊMACO BORBA-PR	422
Michel de Angelis Nunes Janaina Ferreira Quintiliano	

APRESENTAÇÃO

Caro leitor,

Os trabalhos aqui publicados foram submetidos, avaliados e apresentados no I ENCONTRO DE PESQUISA DA FATEB. Trata-se de evento que teve como mote principal a promoção da interdisciplinaridade científica, abrindo a possibilidade para que acadêmicos, professores e pesquisadores pudessem discutir suas ideias nas áreas de Administração, Ciências Contábeis, Direito, Educação Física, Engenharia Civil, Engenharia de Produção, Engenharia Química e Pedagogia.

Nesta coletânea você encontrará os artigos que discutiram temas atuais e relevantes da área de engenharia química, engenharia de produção e engenharia civil. Estão eles divididos em seis capítulos, sendo os quatro primeiros destinados à abordagem de temas voltados à engenharia química e os outros dois à engenharia de produção e à engenharia civil, respectivamente.

Desejo a todos uma proveitosa leitura.

Novembro de 2015.

Prof. Renê Francisco Hellman
Coordenador-Geral da FATEB

UTILIZAÇÃO DO MICRO-ORGANISMO ALCALOFÍLICO *BACILLUS FIRMUS* CEPA 37 NA OBTENÇÃO DA ENZIMA CICLOMALTODEXTRINA GLUCANO - TRANSFERASE (CGTASE)

Maicon Ramon Bueno¹; Flávia Sayuri Arakawa²; Murilo Andrade Barbosa³; Janaina Fernandes Medeiros⁴; Tássia Rhuna Tonial dos Santos⁵; José Eduardo Olivo⁶

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Engenharia de reações químicas e biotecnologia

RESUMO

A Ciclomaltodextrina-Glucanotransferase (CGTase) é uma enzima da família das α -amilases e a única enzima capaz de converter amido em ciclodextrinas (CDs), o que a torna muito importante industrialmente. Ciclodextrinas são oligossacarídeos cíclicos contendo um mínimo de 6 unidades de D-(+)-glicopiranoose unidas por ligações alfa-1,4 que possuem a capacidade de formar complexos de inclusão com grande variedade de moléculas hóspedes em solução, na qual moléculas de dimensões compatíveis são incluídas dentro da cavidade da ciclodextrina. Uma grande variedade de amidos pode ser utilizado como substrato para síntese da CGTase. O estado do Paraná é o segundo maior produtor de amido do Brasil, sendo este um fator motivacional para o desenvolvimento de técnicas para melhoria na produção da CGTase e minimização dos custos na produção das CDs, viabilizando seu uso comercial. Com o objetivo exploratório de estudar o comportamento do micro-organismo *Bacillus firmus* cepa 37 na síntese da CGTase para obtenção de CDs, realizou-se cultivo em batelada em reator Bioflo III, com reposição do meio de cultura em 56, 100, 128, 163, 200, 225, 66 e 342 horas de cultivo. Observou-se que

1 Mestre em Engenharia Química e professor do Departamento de Engenharia de Produção da Faculdade de Telêmaco Borba – e-mail: <mramonbueno@hotmail.com>.

2 Mestre em Engenharia Química e doutoranda em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <flaviasayuri@gmail.com>.

3 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba – e-mail: <mubandrade@hotmail.com>.

4 Mestre em Engenharia Química e doutoranda em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <janainafmedeiros1@hotmail.com>.

5 Mestre em Engenharia Química e doutoranda em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <tassia_tonial@hotmail.com>.

6 Mestre em Engenharia Química, Doutor em Engenharia Química e professor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <olivo@deq.uem.br>.

os valores de pH se mantiveram entre 9 e 9,5 após 28 horas de fermentação. O consumo de substrato foi compatível com o crescimento celular (em torno de 5,3 g/L). A atividade enzimática da CGTase atingiu um pico de 0,15 U/mL com relação à produção de γ -CD e 0,07 U/mL com relação à produção de β -CD, ambas em aproximadamente 68 horas de cultivo.

Palavras-chave: CGTase; Ciclodextrina; Amido de milho; *Bacillus firmus*.

ABSTRACT

The Cyclomaltodextrina-glucanotransferase (CGTase) is an enzyme of α -amylases family and the only enzyme that can convert starch into cyclodextrins (CDs), becoming very important industrially. Cyclodextrins are cyclic oligosaccharides having a minimum of 6 units of D-(+)-glucopyranose linked by alpha-1,4 bonds which have the ability to form inclusion complexes with a variety of guest molecules in solution, where molecules with compatible dimensions are included into the cavity of the cyclodextrin. A wide variety of starches can be used as substrate for synthesis of CGTase. The Paraná state is the second major producer of starch of Brazil, which is a motivating factor for development of improved techniques in CGTase production and minimization of costs in production of CDs, allowing its commercial use. With the exploratory aim to study the behavior of micro-organism *Bacillus firmus* strain 37 for the synthesis of CGTase to obtain CDs, was carried out a cultivation in batch reactor Bioflo III, with replacement of the culture medium at 56, 100, 128, 163, 200, 225, 266 and 342 hours of cultivation. It was noted that pH values were maintained between 9 and 9.5 after 28 hours of fermentation. Substrate consumption was compatible with cell growth (around 5.3 g/L). The enzymatic activity of CGTase reached a peak of 0.15 U/mL regarding the production of γ -CD and 0.07 U/mL regarding the production of β -CD both approximately in 68 hours of cultivation

Keywords: CGTase; Cyclodextrins; Cornstarch; *Bacillus firmus*.

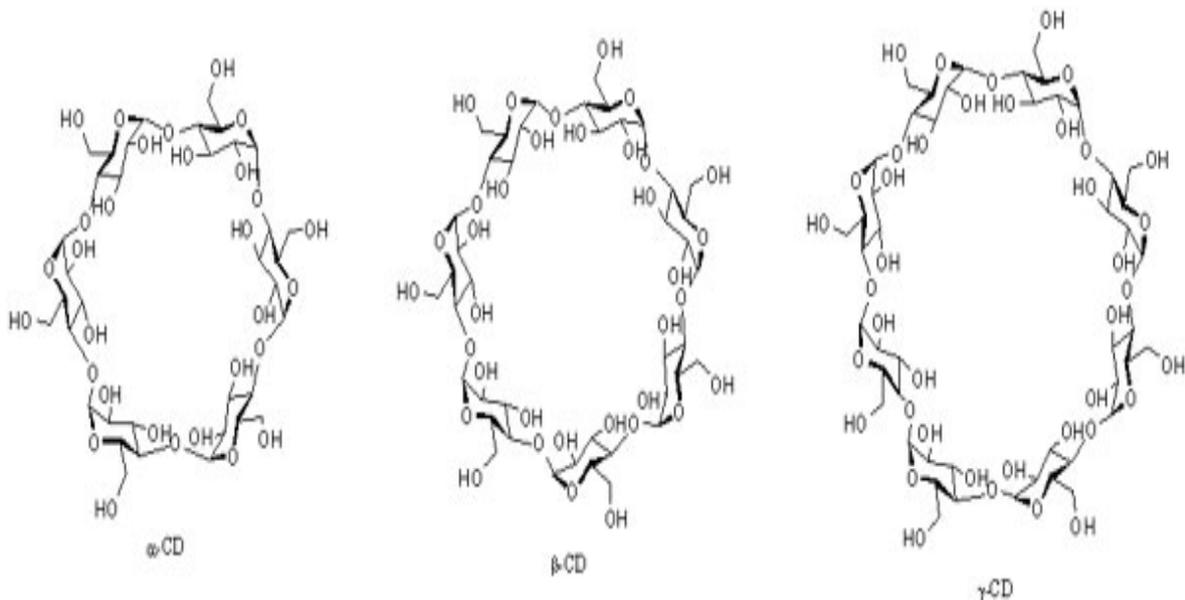
1. INTRODUÇÃO

A degradação enzimática do amido geralmente resulta na produção de glicose, maltose, maltotriose, entre outros, ou seja, malto-oligômeros de cadeias lineares ou ramificadas, conhecidos como dextrinas. Esse tipo de degradação do amido é um processo de hidrólise em que o produto resultante provém da quebra da ligação glicosídica acompanhada da adição de uma molécula de água. Contudo, se o amido é degradado por uma enzima do tipo Ciclomaltodextrina Glucano-Transferase (CGTase), o produto resultante da quebra da cadeia é submetido a uma reação intramolecular sem a participação da molécula de água formando produtos cíclicos de ligação alfa-1,4, conhecidos como ciclodextrinas (CDs) (FRÖMMING; SZEJTLI, 1994; DEL VALLE, 2004; COSTA et al., 2007).

Astray et al., (2009) descrevem as CDs como substâncias cristalinas, homogêneas e não higroscópicas, que podem ser consideradas como cápsulas vazias, de um determinado tamanho molecular, com a capacidade de formar complexos de inclusão com uma grande variedade de compostos. As ciclodextrinas são oligossacarídeos cíclicos não redutores compostos principalmente por 6, 7 e 8 unidades de glicose, as quais são denominadas de alfa, beta e gama-

CDs, respectivamente, conforme mostra a Figura 1. (MATIOLI et al., 2008, ROSA & SAVARIZ 2005, JUNIOR et al., 2007).

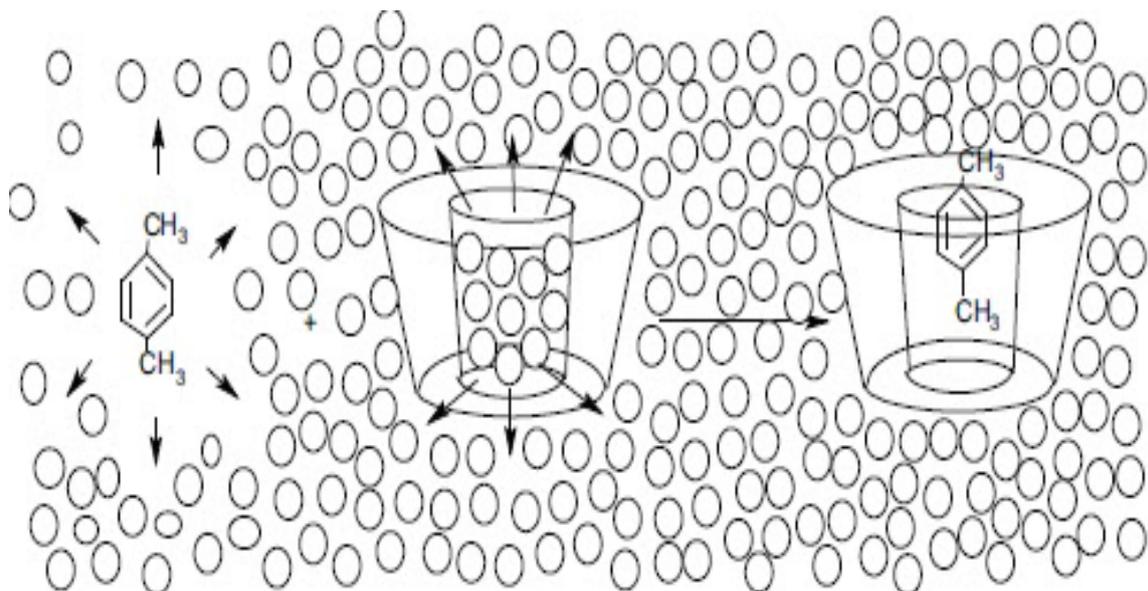
FIGURA 1 - PRINCIPAIS CICLODEXTRINAS (α , β E γ -CDs, RESPECTIVAMENTE)



FONTE: MACHADO ET AL., 2008.

Na ciclização, a enzima converte amido e alfa-1,4 glucano em ciclodextrinas, as quais são amplamente utilizadas em alimentos, fármacos e outros produtos químicos (TONKONVA, 1998; ROSA & SAVARIZ 2005; CAO *et al.*, 2005). Devido à reação de ciclização, a extremidade redutora e não redutora se ligam, de forma que todas as CDs são não redutoras. Elas apresentam uma cavidade interna hidrofóbica e a região externa hidrofílica. Tal característica favorece sua interação com uma variedade de substâncias, formando complexos de inclusões que alteram as características físicas e químicas da molécula hospedeira. A Figura 2 ilustra a formação de um complexo de inclusão.

FIGURA 2 - ESQUEMA DA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DE INCLUSÃO



FONTE: ASTRAY ET AL., 2009.

Segundo Bertolini et al. (1998) alguns dos efeitos da encapsulação de compostos por CDs são a proteção contra oxidação, degradação pela luz, calor, perdas por volatilidade, a redução ou eliminação de sabores ou odores desagradáveis, estabilização de drogas, cores, vitaminas, aromatizantes e saborizantes, a produção de emulsões, o aumento de solubilidade de produtos fármacos e alteração de características químicas. Devido a sua propriedade de encapsular espécies iônicas ou moleculares e orientá-las em sua cavidade, as CDs são objetos de grande atenção, fato que explica o interesse de vários autores no estudo da síntese da CGTase, visando melhores condições no estudo dos parâmetros necessários para o aumento em sua produção em larga escala e assim potencializar seu uso na indústria, visto que o custo relativamente alto das CDs, está diretamente ligado aos custos e dificuldades na produção, separação e purificação das CGTases.

Em 1998, pesquisando micro-organismos produtores de CGTase, Matioli isolou 57 CEPAs, entre elas o *Bacillus firmus* cepa 37, que apresentou maior atividade em testes de precipitação de CDs com tricloroetileno. O micro-organismo *Bacillus firmus* cepa 37 é uma bactéria endo-esporulada e alcalofílica, capaz de produzir a enzima CGTase por mecanismo extracelular, que foi isolada do solo brasileiro de plantação de mandioca por Matioli et al., (1998). Uma das enzimas produzidas pelo *Bacillus firmus* foi identificada como CGTase por Matioli (AGUIAR, 2001; SANTOS et al., 2013), onde após purificação, apresentou peso molecular de 77,6 kDa (kilodalton), sendo utilizada na conversão de uma solução de maltodextrina 10% para ciclodextrina, apresentando um rendimento de 21,4% como β -CD, mostrando-se estável a 60 °C em pH 8 em presença de íons cálcio. Em 1997, Matioli verificou que a adição de glicirrizina como agente complexante fazia com que a CGTase, ao degradar o amido de milho, produzisse preferencialmente γ -CD (AGUIAR, 2001).

Vários micro-organismos foram descritos como produtores da CGTase desde a sua descoberta; predominantemente o gênero *Bacillus* é o que mais se destaca (ALVES-PRADO et al., 2002, MAHAT et al., 2004). Dentre as bactérias já identificadas como produtoras da CGTase, destacam-se: aeróbias mesofílicas (como *Bacillus macerans*, *Bacillus circulans*, *Bacillus obhensis*, *Bacillus agaradhaerens* LS-3C, *Bacillus firmus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Paenibacillus pabuli*), aeróbias termofílicas (*Bacillus stearothermophilus*), algumas anaeróbias termofílicas (*Thermoanaerobacterium thermosulfurigenes* EM1, *Thermoanaerobacter* sp. ATCC 53627) e anaeróbias termoalcalófilas (*Anaerobranca gottschalkii*) (TONKOVA, 1998; ABD RAHMAN et al., 2004; AVCI et al., 2009). A busca por micro-organismos tolerantes a condições extremas tem sido uma das frentes de pesquisa sobre a CGTase, visando maior facilidade de aplicação industrial.

Existe uma grande variedade de amidos que podem ser utilizados como substrato para síntese da CGTase. Quimicamente o amido constitui-se de duas moléculas de polissacarídeos ligeiramente diferentes, amilose e amilopectina, que somente podem ser evidenciados após solubilização e separação dos grânulos (LEAL & NETO, 2013). As proporções em que essas estruturas aparecem diferem em relação às fontes botânicas, variedades de uma mesma espécie e, mesmo numa mesma variedade, de acordo com o grau de maturação da planta (ELIASSON, 2004; TESTER et al., 2004). O estado do Paraná é o segundo maior produtor de amido do Brasil (Da SILVA, 2010), e este é um fator motivacional para o desenvolvimento de técnicas para melhoria na produção da CGTase e, conseqüentemente, minimização dos custos relativamente altos na produção das CDs, viabilizando seu uso comercial.

Dentro deste contexto, buscou-se com este trabalho explorar métodos visando o aumento da produção da CGTase para formação de CDs, realizando-se o cultivo de *Bacillus firmus* cepa 37 em reator Bioflo III e reposição do meio de cultivo. Avaliou-se variáveis importantes na

compreensão do comportamento do micro-organismo, tais como, pH, consumo de substrato, crescimento celular, síntese de proteínas solúveis e atividade enzimática.

2. METODOLOGIA

Primeiramente, o micro-organismo *B. firmus* cepa 37, já isolado e adequadamente armazenado, foi semeado em um total de 12 placas de Petri contendo meio semissólido, cuja composição está apresentada na Tabela 1. As placas foram mantidas em estufa incubadora a 37 °C por 72 horas, para o desenvolvimento das células no estado vegetativo. Após 72 horas, a massa celular presente nas placas foi coletada e transferida assepticamente para o pré-inóculo, cuja composição assemelha-se ao meio semissólido, exceto ágar (Tabela 1). Adicionou-se a enzima alfa-amilase ao pré-inóculo e também ao meio de cultivo, fazendo com que parte do amido de milho fosse degradado a açúcar fermentescível, disponível ao micro-organismo para seu consumo imediato. O pré-inóculo foi colocado em agitador rotativo, onde permaneceu por 48 horas a 37 °C e sob agitação de 150 rpm. Na sequência, uma alíquota do pré-inóculo (aproximadamente 150 mL) foi transferida para o fermentador já com o meio de cultivo preparado e devidamente esterilizado.

TABELA 1 - ESQUEMA DA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DE INCLUSÃO

Componentes (% p/v)	Semissólido	Pré-Inóculo	Meio de Cultivo
Amido de milho	1,0	1,0	2,5
Peptona	0,5	0,5	1,0
Extrato de Levedura	0,5	0,5	1,0
MgSO ₄	0,02	0,02	0,02
K ₂ HPO ₄	0,1	0,1	0,1
Na ₂ CO ₃	1,0	1,0	1,0
Ágar	1,5	-	-

FONTE: XXX

Como fonte de íons utilizados para o estudo da síntese de CGTase nos ensaios de fermentação e para os meios de cultivos, temos magnésio, potássio e sódio, na forma de sais: MgSO₄.7H₂O (Synth), K₂HPO₄ (Reagens), Na₂CO₃ (NEON). Como fontes de nitrogênio orgânico, utilizou-se a peptona bacteriológica do fornecedor HIMEDIA. A Peptona Bacteriológica é preparada por digestão enzimática de carne fresca selecionada, com as seguintes especificações: Nitrogênio total: mínimo 11.5%; Nitrogênio α-amino: mínimo 3%; Umidade: máximo 5%; Cinzas: máximo 10%; Cloreto de sódio: máximo 5%; pH (solução 1%): 6.6 ± 0.5. Utilizou-se também o extrato de levedura do mesmo fornecedor (HIMEDIA). O Extrato de levedura em pó é preparado secando o extrato obtido de células de levedura (*Saccharomyces*), especialmente cultivadas para este propósito, com seguintes especificações: Nitrogênio total: 11.5%; Nitrogênio α-amino: 4%; Cinzas: 13.0%; Cloreto de sódio: 3.0%; Perda na secagem: 4.0 %; Triptofano: presente. Para a preparação da curva padrão para as dosagens de Ciclodextrina, foi utilizada a β-ciclodextrina e γ-ciclodextrina, sendo a primeira obtida do fornecedor Roquette (Kleptose®), com teor de umidade de 15,479% e a segunda do fornecedor Wacker-Chemie GmbH (Cavamax®), com teor de umidade de 6,8%.

Para uso geral nas análises e preparações de soluções, utilizou-se os reagentes apresentados na Tabela 2. Todos os reagentes utilizados apresentam grau analítico P.A.

TABELA 2 - REAGENTES DE USO GERAL UTILIZADOS PARA ANÁLISES E PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES.

Reagente	Fornecedor
DNS	-
Ácido Fosfórico-Orto 85%	NEON
Agar	Invitrogen
Albumina Bovina	SIGMA A-2153
Brilhante de Coomassie	Thermo Scientific
CaCl ₂	NEON
Enzima α -amilase Termamyl 2X	Novozymes
Etanol ~ 95%	NEON
Fenolftaleína Pura	Quimibrás
Frutose	Reagen
Glicose	Reagen
HCl	NEON
NaHCO ₃	Vetec
NaOH	NEON
Tris(hidroximetil)amino-metano	MERCK
Verde de Bromocresol	Biotec

FORTE: XXX

O cultivo em batelada foi realizado em biorreator BioFlo III por um período de 409 horas a 37 °C, 300 rpm, com controle de pH acima de 8,5 e aeração de 1vvm.

O meio de cultivo foi alimentado com um meio contendo o dobro da concentração dos compostos mostrados na Tabela 1, em 56, 100, 128, 163, 200, 225, 266 e 342 horas, repondo apenas o volume que havia sido retirado até os momentos mencionados. Amostras de 20 mL foram retiradas a cada 8 horas, sendo centrifugadas. As frações líquidas foram analisadas e o precipitado ressuspenso para análise de concentração celular, com leitura direta em espectrofotômetro (VIS- Shimadzu 1203) a 610 nm, conforme descrito por Olivo (1985).

Para análise de açúcares redutores totais, as amostras foram submetidas a um processo prévio de hidrólise ácida (FALCONE; MARQUES, 1965, SANTOS et al, 2013), com posterior neutralização e reação com DNS (ácido 2,5-dinitrosalicílico), procedendo-se a leitura espectrofotométrica a 600 nm. O mesmo método foi empregado para análises de açúcares redutores, porém não sendo necessário o processo de hidrólise ácida.

Para a medida do teor de proteínas solúveis, utilizou-se o método colorimétrico de Bradford (1976) (SANTOS et al, 2013).

A atividade enzimática foi determinada pelo método das velocidades iniciais envolvendo a complexação da β -ciclodextrina, produzida pela enzima CGTase com a fenolftaleína (HAMON; MORAES, 1990; TARDIOLI et al., 2006, SANTOS et al, 2013) e também pela complexação da

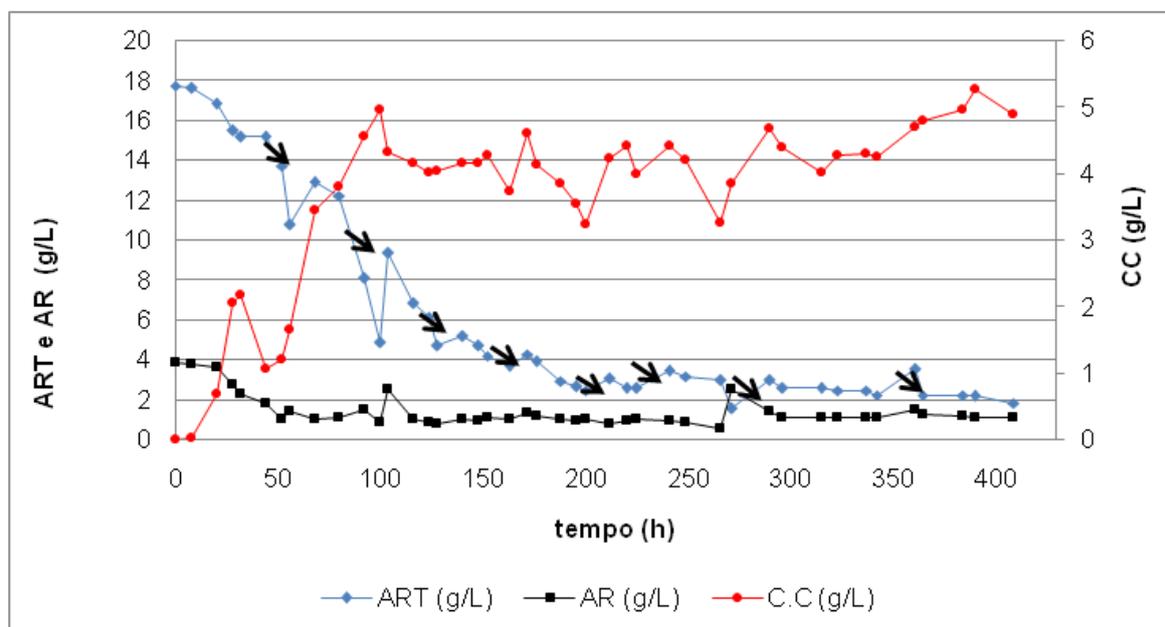
γ -ciclodextrina com o corante de verde de bromocresol conforme metodologia descrita por Kato e Horikoshi (1984) e modificada por Hamon e Moraes (1990).

Após as análises, as curvas de concentração celular (X), consumo de substrato (S), atividade enzimática (A), atividade específica (AE), proteínas solúveis (PS) e pH foram construídas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 representa as variações de concentrações de açúcares e células ao longo do cultivo. As setas indicam os momentos onde houve reposição do meio de cultivo com meio contendo o dobro da concentração dos reagentes, conforme mostrado na Tabela 1.

FIGURA 3 - CONCENTRAÇÕES DE ART, AR E CC EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA FERMENTAÇÃO COM REALIMENTAÇÃO REALIZADA EM REATOR BIOFLO III



FONTE: XXX

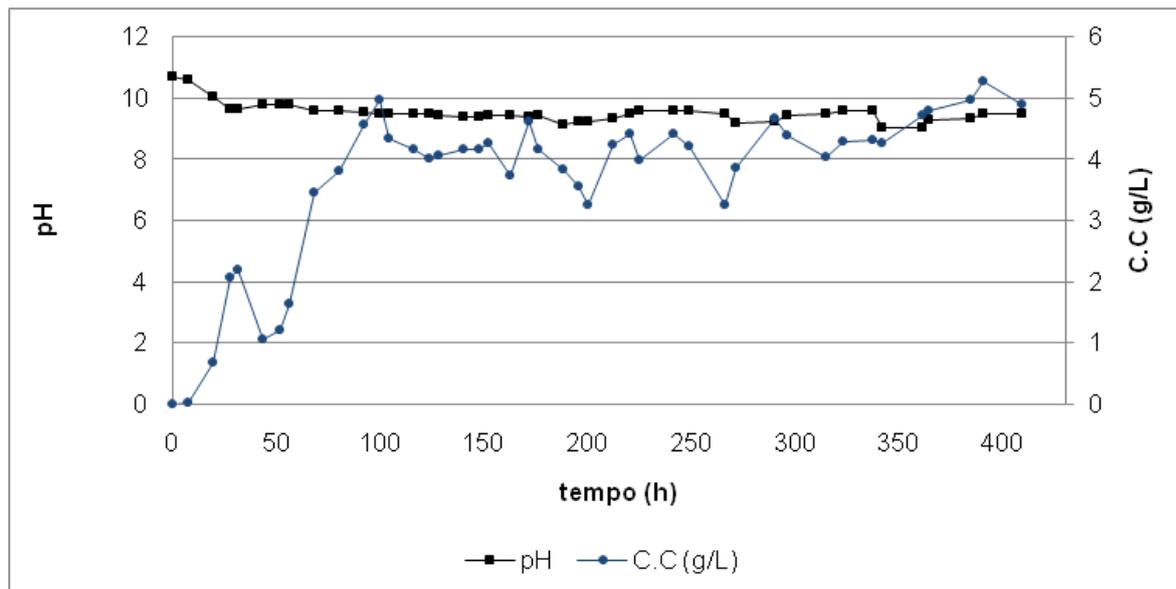
Pode ser observado na Figura 3, que após a primeira reposição do meio (56 horas), houve uma resposta rápida no crescimento celular, que havia apresentado uma queda gradativa após 44 horas de cultivo. Este fato se repetiu após todas as reposições do meio de cultura, chegando a um valor máximo para o crescimento celular de aproximadamente 5,3 g/L em 390 horas. Após 63 horas de cultivo, não houve grandes variações na concentração dos açúcares, mesmo após as reposições; assim o ART (Açúcar redutor total) se manteve na faixa de 4 a 2 g/L e o AR na faixa de 1 g/L.

As reposições foram feitas considerando os volumes de amostras retirados do fermentador para as análises, no intuito de manter o volume inicial aproximadamente constante, bem como os nutrientes necessários para o bom desenvolvimento celular. A exemplo, após 56 horas de cultivo, haviam sido retirados um total de 160 mL de meio, logo foram repostos 160 mL com meio novo, após as 56 horas até 100 horas foram retirados 80 mL. Assim em 100 horas foi feita reposição de 100 mL, e assim sucessivamente até o final do cultivo, perfazendo um total de

409 horas, sendo a última reposição realizada em 342 horas, sempre inserindo somente aquilo que havia sido retirado do reator até àquele instante de tempo.

A Figura 4, apresenta as variações de pH e a concentração celular em função do tempo. Observa-se que não ocorreram variações significativas de pH, apresentando uma tendência de queda até 28 horas de fermentação, mantendo-se estável após este período de cultivo na faixa de 9 a 9,7, uma condição essencial para o desenvolvimento deste micro-organismo alcalofílico, pois valores de pH abaixo de 8,5 dificultam o consumo de substrato pelo *B. firmus* e diminuem a síntese de enzimas.

FIGURA 4 - CONCENTRAÇÃO CELULAR E pH EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA FERMENTAÇÃO COM REALIMENTAÇÃO REALIZADA REATOR EM BIOFLO III

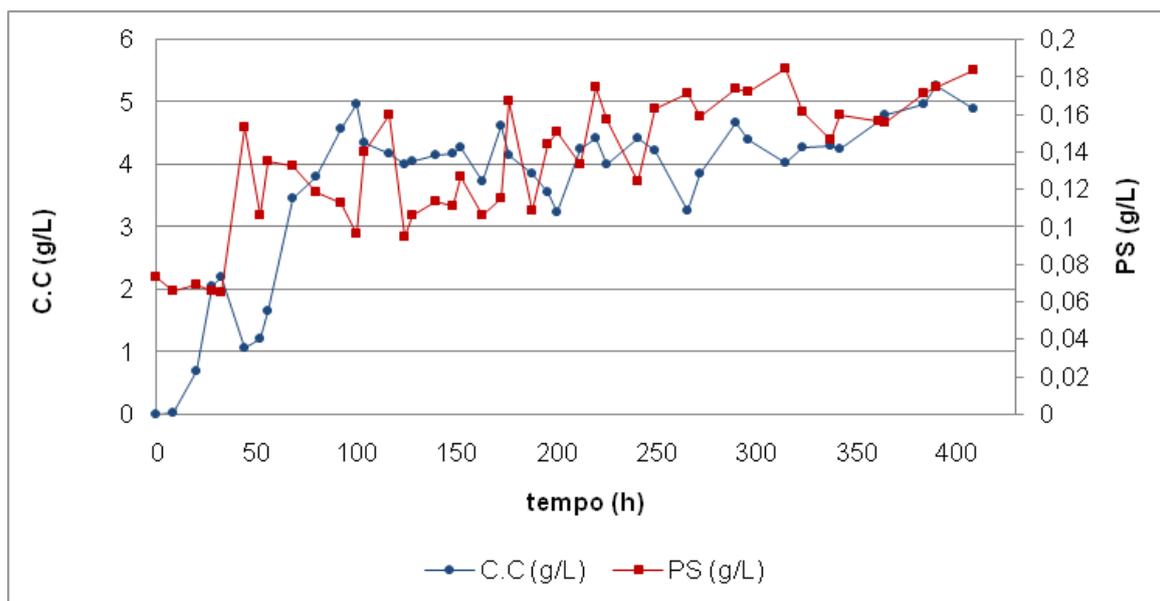


FONTE: xxx

Os resultados demonstraram a eficácia do tampão carbonato de sódio (Na_2CO_3), que está relacionada com a adição de quantidades proporcionais do referido tampão ao amido de milho no meio de cultivo inicial, não se fazendo necessário o controle automático disponível no reator Bioflo III.

A Figura 5 apresenta a produção de proteínas solúveis. Esta análise é importante, pois a atividade enzimática específica é dada pela razão entre a atividade enzimática e a concentração de proteínas solúveis no meio. Com relação à concentração de proteínas solúveis, observa-se um aumento gradativo após as 44 horas de cultivo, chegando a valores de aproximadamente 0,18 g/L em 220, 315 e 409 horas de cultivo. Entre os períodos de 249 e 315 horas, ocorreu maior estabilização na produção de proteínas. Verifica-se que houve aumento gradativo na concentração de proteínas solúveis no início da fermentação, mantendo-se mais estável a partir das 241 horas. Conforme mostrado na Figura 5, também se observa que houve um favorecimento na produção de proteínas solúveis após as realimentações realizadas, pois ocorrem aumentos na produção logo após as reposições do meio de cultivo.

FIGURA 5 -CONCENTRAÇÃO CELULAR E CONCENTRAÇÃO DE PROTEÍNAS SOLÚVEIS EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA FERMENTAÇÃO COM REALIMENTAÇÃO REALIZADA REATOR EM BIOFLO III

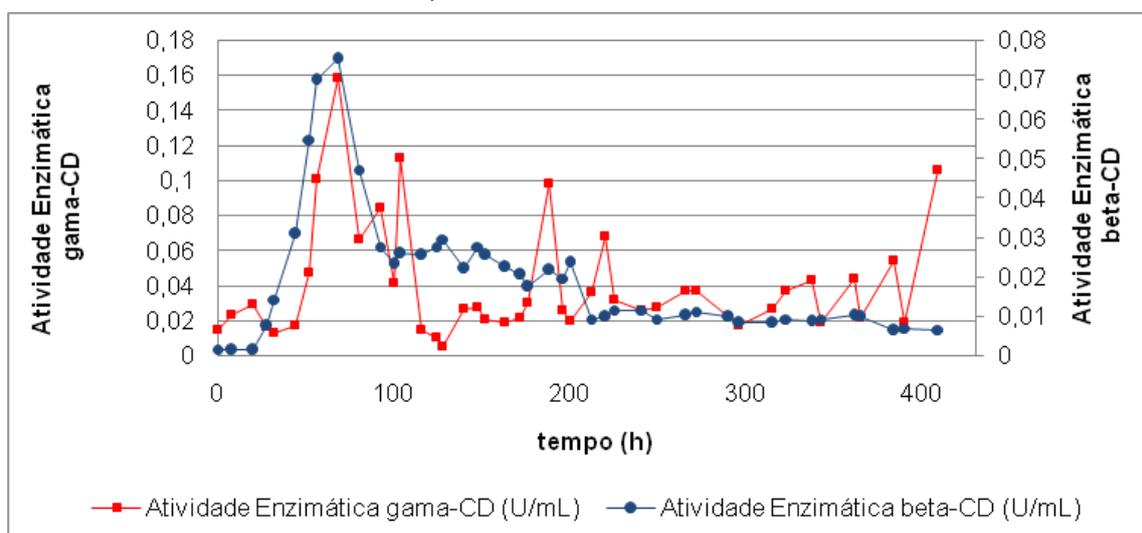


FORTE: XXX

As Figuras 6 e 7 apresentam os valores de atividade enzimática e atividade enzimática específica para β e γ -CD. Os valores mais representativos se encontram nas primeiras 70 horas, onde também ocorreu o período de maior crescimento celular. Pode ser observado que houve uma atividade significativa para γ -CD, chegando a 0,15 U/mL em 68 horas, onde também ocorreu o melhor resultado para β -CD, porém com valores bem abaixo quando comparados, sendo aproximadamente 0,05 U/mL no mesmo intervalo de 68 horas.

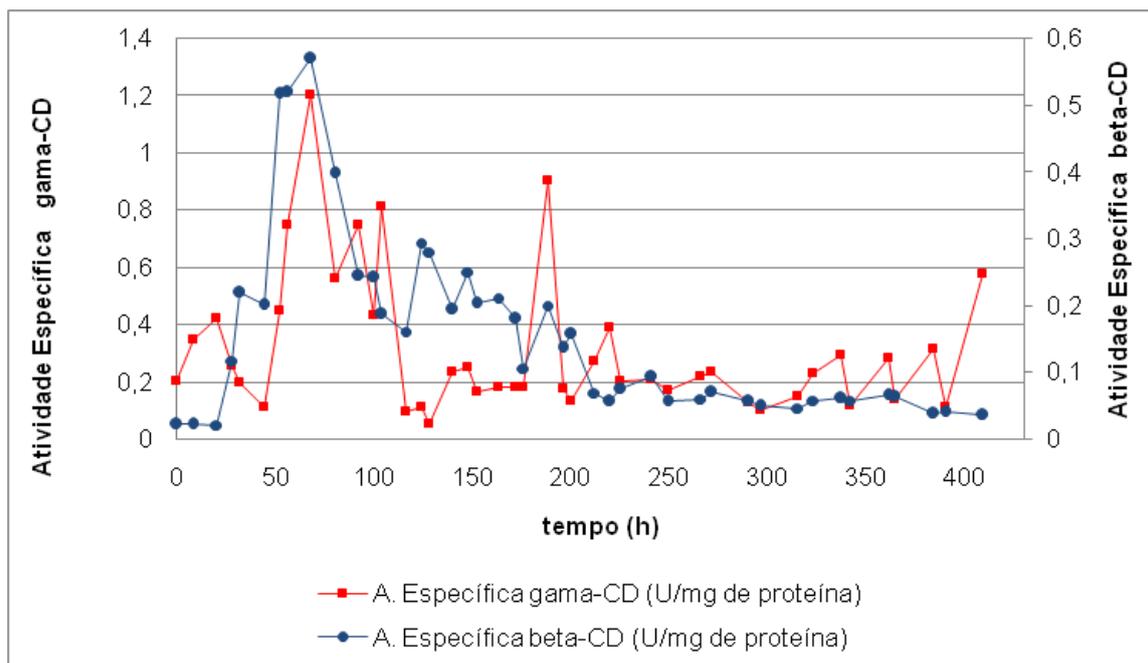
Pode ser observado, também na Figura 6, que ocorreram 5 momentos mais expressivos com relação à formação de γ -CD, em 80, 104, 188, 220 e 409 horas, onde obteve-se os valores de 0,16; 0,11; 0,10; 0,07 e 0,11 U/mL, respectivamente. Este fato é interessante, pois a γ -CD apresenta maior valor de mercado comparada a β -CD, devido à capacidade de formar complexos de inclusão com moléculas maiores.

FIGURA 6 - ATIVIDADE ENZIMÁTICA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA FERMENTAÇÃO COM REALIMENTAÇÃO REALIZADA REATOR EM BIOFLO III



FORTE: XXX

FIGURA 7 - ATIVIDADE ENZIMÁTICA ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA FERMENTAÇÃO COM REALIMENTAÇÃO REALIZADA REATOR EM BIOFLO III



FORTE: XXX

Com relação à atividade enzimática e atividade enzimática específica, observadas nas Figuras 6 e 7, nota-se que houve grande oscilação quanto a concentração de γ -CD em função do tempo de fermentação, diferentemente dos comportamentos referentes às atividades para β -CD que apresentou um ponto de máximo em torno de 68 horas de cultivo com posterior redução de atividade até o final do cultivo.

4. CONCLUSÃO

O principal objetivo deste trabalho foi verificar a influência da realimentação do meio de cultivo durante a fermentação, para a obtenção de enzima CGTase., onde verificou-se que o amido comercial apresentou valores interessantes, principalmente com relação a produção de γ -CD, quando comparados a outros amidos. Seria necessário fazer uma análise mais detalhada com relação a este substrato, a fim de verificar sua real composição e, conseqüentemente, verificar se alguns destes compostos influenciam positivamente na síntese enzimática das CGTases. Outro fato importante é que foram verificados e mensurados dois tipos de enzimas envolvidas neste processo, a β e a γ -CD, uma vez que os estudos anteriores realizados em nosso grupo de pesquisa verificaram apenas a formação da β -CD.

Com relação aos resultados obtidos anteriormente, Marques (2008) obteve valores aproximados de 0,84 U/mL de β -CD; Carmelo (2009), utilizando amido solúvel e sulfato de amônio obteve 0,053 U/mL; e Santos (2013), que em pH 8,3 obteve 0,22 U/mL ambas para β -CD. Assim, quando comparados os resultados obtidos neste ensaio, onde se realizou a realimentação em momentos diferentes, obtendo-se 0,08 U/mL de β -CD e 0,16 U/mL de γ -CD, pode-se observar efeito positivo para produção de γ -CD. Embora o *Bacillus firmus* CEPA 37 tenha capacidade de produzir preferencialmente β -CD, verificou-se que nos ensaios onde foi realizada realimentação ocorreram picos de produção de CGTase na síntese de γ -CD, isto deve ser levado em consideração, visto que esta apresenta maior valor de mercado.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá e à CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio recebido para desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, C.L. Ciclodextrina Glicosiltransferase, Produção, ação e aplicação. **B.CEPPA**, v.19, p. 119-138, 2001.
- ALVES-PRADO, H. F.; HILÁRIO, E. Seleção de microrganismos produtores de ciclodextrina glicosiltransferase (CGTase), produção e caracterização da enzima. **Brazilian Journal Food Technology**, v.5, p.189-196, 2002.
- ASTRAYA, G. et al. A review on the use of cyclodextrins in foods. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.1631-1640, 2009.
- AVCI, A.; DÖNMEZ, S. Purification and characterization of a thermostable cyclodextrin glycosyltransferase from *Thermoanaerobacter sp.* P4. **African Journal of Biotechnology**, v.11, p.10407-10415, 2012.
- BERTOLINI, A.C.; CEREDA, M. P.; CHUZEL, G. Fécula e farelo de mandioca como substrato na produção de ciclodextrinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.18, p.224-229, 1998.
- CAO, X. et al. A novel cyclodextrin glycosyltransferase from an *alkalophilic Bacillus* species: purification and characterization. **Food Research International**, v.38, p.309-314, 2005.
- COSTA, G. L. et al. Metodologia de seleção de CEPAs para produção da ciclodextrina glicosiltransferase e para purificação da enzima. **Acta Scientiarum. Health Sciences**, v.29, p.45-50, 2007.
- DA SILVA, J.R., Demanda de amido deve favorecer a cultura de mandioca. **Análises e indicadores do agronegócio**, v.5, n.6, 2004.
- ELIASSON, A.C. Starch in food – Structure, function and applications. New York: Boca Raton, CRC, p.605, 2004.
- DEL VALLE, E. M. M. Cyclodextrins and their uses: a review. **Process Biochemistry**, v.39, p.1033-1046, 2004.
- FALCONE, M.; MARQUES, A. B. Estudo sobre as condições de hidrólise do HCl na dosagem de açúcares redutores totais (A.R.T.). **Tecnologia de Alimentos e Bebidas**, v.4, p.24-30, 1965.
- FRÖMMING, K. H.; SZEJTLI, J. Cyclodextrins in Pharmacy. **Kluwer Academic Publishers**, Dordrecht, 224 p., 1994.

- HAMON, V.; MORAES, F. F. Etude Preliminare a L'Immobilisation de L'Enzime CGTase WACKER. **Relatório de Pesquisa, Laboratoire de Technologie Enzymatique**, Université de Technologie de Compiègne, Compiègne, France, 234 p., 1990.
- JUNIOR, A.S.C.; FERNANDES,V.C.; DENADAI, A.M.L.; MILLÁN, R.D.S.; ALVES, R. J. Caracterização físico-química de complexos de insulina:dimetil-b-ciclodextrina e insulina:hidroxipropil-b-ciclodextrina e avaliação da influência do tipo de complexo na produção de microesferas biodegradáveis. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.43, 2007.
- KATO, T.; HORIKOSHI, K. Colorimetric Determination of γ -Cyclodextrin. **Analytical Chemistry**, v.56, p.1738-1740, 1984.
- LEAL, R.C.; MOITA NETO, J.M. Amido: Entre a Ciência e a Cultura. **Química Nova Escola**,v.35, p.75-78, 2013.
- MACHADO,V.G. et al. Properties and recent applications of cyclodextrins. **Química Nova**,v.31,p.360-368, 2008
- MAHAT, M.K. et al. Production of cyclodextrin glucanotransferase (CGTase) from *alkalophilic Bacillus sp.* TS1-1: media optimization using experimental design. **Enzyme Microbial Technology**, v.35, p.467- 473, 2004.
- MARQUES, M. B. A. Produção da enzima ciclodextrina-glicosil-transferase em diferentes meios de cultivo utilizando o *Bacillus firmus alcalofílico* CEPA 37. 2004. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2004.
- MATIOLI, G. et al. Cyclodextrin production by *Bacillus firmus* strain 37 immobilized on inorganic matrices an alginate gel. **Biochemical Engineering Journal**, v.41, p.79-86, 2008.
- MATIOLI, G. et al. Production and purification of CGTase of *alkalophilic Bacillus* isolated from Brazilian soil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.70-72, p.267-275, 1998.
- OLIVO, J. E. Efeito da concentração inicial de microrganismos (*s.cerevisiae*) e da recirculação de células em parâmetros cinéticos de processos simultâneos de sacarificação e fermentação de meios preparados a partir de farinha de raspa de mandioca. 1985. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1985.
- ROSA, M.F.; SAVARIZ, F.C. Síntese e estudo da fotoestabilidade de derivados azalactônicos encapsulados em β -ciclodextrina. **Eclética Química**, v.30, p.75-81, 2005.
- SANTOS, J., B. C.; ZANIN, G.M.; OLIVO, J.E. Influence of culture medium pH on the production of CGTase by *Bacillus firmus* Strain No. 37. **Acta Scientiarum**, v.35, p.413-416, 2013.
- SZEJTLI, J. The cyclodextrins and their applications in biotechnology. **Carbohydrate Polymers**, v.12, p.375-392, 1990.
- SZENTE, L.; SZEJTLI, J. Cyclodextrins as food ingredients. **Trends in Food Science & Technology**, v.15, p.137-142, 2004.
- TARDIOLI, P. W.; ZANIN, G. M.; MORAES, F. F. Characterization of *Thermoanaerobacter cyclomaltodextrin* glucanotransferase immobilized on glyoxil-agarose. **Enzyme and Microbial Technology**, v.39, p.1270-1278, 2006.

TESTER, R. F.; QI, X.; KARKALAS, J. Hydrolysis of native starches with amylases. **Animal Feed Science and Technology**, v.130, p.39-54, 2006

TONKOVA, A. Bacterial cyclodextrin glucoamylase. **Enzyme and Microbial Technology**. v.22, p.678-686, 1998.

RAHMAN, K. et al. A Molecular cloning of a cyclodextrin glucoamylase gene from *alkalophilic Bacillus sp.* TS1-1 and characterization of the recombinant enzyme. **Enzyme and Microbial Technology**, v.39, p.74-84, 2006.

AValiação DO RENDIMENTO DA AUTÓLISE DE CÉLULAS DE LEVEDURAS UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS

Mônica Lady Fiorese¹; Grettya Maria Assunção²; Veronice Slusarski-Santana³; Leila Denise Fiorentin-Ferrari⁴; Fabiano Bisinella Scheufele⁵ e Tarcio Enrico Savoldi⁶

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Engenharia de reações químicas e biotecnologia

RESUMO

Fungos e leveduras têm sido largamente utilizados tanto na indústria alimentícia quanto na produção de álcool combustível. A autólise da parede celular gera o extrato de levedura, um aditivo proteico que pode ser utilizado para enaltecimento de sabores, além da complementação do valor nutricional de alimentos. O objetivo deste trabalho foi testar diferentes métodos de rompimento celular, visando obter quantidades expressivas de proteína microbiana para tal uso. Fez-se uso da ferramenta planejamento experimental para avaliar os parâmetros e sua influência no rompimento da célula. Os testes compreenderam em avaliar a influência do pH, temperatura, adição de sais e solventes passíveis de utilização no rompimento celular e com possibilidade de aplicação futura para fins alimentícios. A resposta foi avaliada em função da quantidade de proteína liberada. Todos os resultados obtidos foram analisados estatisticamente. Os resultados obtidos mostram que o método utilizando pérolas de vidro com diâmetro entre 1,1 e 1,7 mm, 150 g L⁻¹ de concentração celular, 20% do volume de esferas e tempo de 8 minutos foi o que apresentou a melhor resposta, 89,90% de proteína microbiana, seguido pelo método com adição de etanol, onde obteve-se 89,60%, utilizando-se, T = 65 °C e 5% de etanol (v/v).

Palavras-chave: autólise, levedura, pérolas de vidro.

1 Mestre em Engenharia de Alimentos, doutora em Engenharia Química e professora do Curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: <mlfiorese@gmail.com>.

2 Mestre em Engenharia Química pela UNIOESTE-Toledo – e-mail: <gfloko@hotmail.com>.

3 Mestre e doutora em Engenharia Química e professora do Curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: <veronice_equnioeste@hotmail.com>.

4 Mestre e doutora em Engenharia Química e professora do Curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: <leiladeniseff@gmail.com>.

5 Mestre em Engenharia Química e professor do Curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: <fabianoscheufele@gmail.com>.

6 Acadêmico do curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: <tarcio2@msn.com>.

ABSTRACT

Yeasts and fungus has been widely used in both the food industry and in the production of alcohol fuel. Cell wall autolysis result in the yeast extract, a protein additive which may be used for enhancement of flavors, also used to the complementation of the nutritional value of food. The aim of this study was to test different methods of cell disruption to obtain significant amounts of microbial protein to such use. Experimental design was used to evaluate the parameters and their influence in the disruption of the cell. The tests realized to evaluate the influence of pH, temperature, addition of salts and solvents that may be used in cell disruption and the possibility of future application for food, the response was evaluated according to the amount of protein released. All results were analyzed statistically. The results show that the method using glass pearls with a diameter between 1.1 and 1.7 mm, 150 g L⁻¹ cell concentration, 20% of the volume of balls and time was 8 minutes result in the better response: 89.90% of microbial protein. Followed by addition of ethanol method, where 89.60% was obtained, using T = 65 °C and 5% ethanol (v / v).

Keywords: autolysis; yeast; glass pearls.

1. INTRODUÇÃO

Leveduras são utilizadas na alimentação humana desde os períodos mais antigos da humanidade, como na panificação, que é descrita em documentos babilônicos e egípcios, datando de 2300 a.C. (OLIVEIRA, 2008). No Oriente Médio, utilizam-se fungos e leveduras para a elaboração de alimentos tradicionais de várias culturas, tais como molhos, condimentos e outros. Os micro-organismos mais utilizados são os fungos *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus sojae*, a bactéria láctica *Pediococcus halophylus* e as leveduras *Saccharomyces rouxii*, *Candida versatilis* e *Candida etchellsii* (CORREA, 1992).

As fontes de proteína podem ser chamadas de convencionais e não convencionais. As convencionais são os produtos tradicionalmente utilizados como fonte de proteína, como carne, leite, ovos, etc., e as não convencionais são fontes, como é o caso da proteína unicelular.

A expressão Proteína Unicelular (*Single Cell Protein* – SPC) é um termo para proteínas, cuja origem é de organismos unicelulares. Foi proposto este termo em 1966, no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (M.I.T), sendo também utilizados os termos biomassa e proteína microbiana (SUHET e FIOREZE, 2011). Alguns autores, como Sista e Srivastava (1991), alegam que a denominação SPC não é totalmente correta, pois além de proteínas este material contém lipídeos, carboidratos, vitaminas, minerais e outros compostos nitrogenados que também fazem parte do metabolismo celular (DZIMBA, 1994).

Porém, de acordo com Quaglia (1991), quase metade da massa seca de uma levedura consiste de proteína, a qual é incorporada em muitas enzimas vitais para o processo metabólico da célula. Do ponto de vista nutricional, a proteína é provavelmente o mais importante componente da célula e é devido a isto a validade do termo SPC.

A aplicação de leveduras e seus derivados no reforço nutricional (como fonte de proteína e vitamina) de alimentos processados e também para refinar o seu perfil de sabor vem crescendo a cada ano, já que, com o aumento alarmante da população mundial, as fontes

convencionais como a agricultura, pecuária e pesca, podem não atender à demanda (PÁEZ et al., 2008). O valor nutricional e a utilização da proteína microbiana estão baseados em sua composição, onde o produto final, além de ser nutritivo, deve estar livre de qualquer substância tóxica (VENDRUSCOLO, 2005).

O ideal seria que as células microbianas fossem consumidas diretamente como ingrediente alimentício. No entanto, devido à presença de componentes ativos fisiologicamente indesejáveis (alto teor de ácidos nucleicos e material da parede celular), a ruptura das células e extração da proteína e/ou outros componentes, na maioria dos casos, é uma etapa fundamental no seu processamento e aplicação (DZIMBA, 1994).

A desintegração da parede celular e a resultante liberação da proteína da célula são pré-requisitos para a digestibilidade e funcionalidade das proteínas unicelulares. A autólise é um processo irreversível e ocorre pela ação de enzimas endógenas em condições específicas de pH e temperatura. O processo pode ser acelerado por agentes plasmolizantes, como cloreto de sódio, solventes orgânicos e enzimas proteolíticas (DE ROOIJ e HAKART, 1985). Segundo Reed e Pepler (1973), a parede celular pode ser rompida por autólise, hidrólise enzimática, tratamento químico e desintegração mecânica.

Na avaliação dos diferentes métodos de ruptura da célula, uma etapa importante é a determinação da integridade das células de levedura. Para esse propósito, a medida de solubilidade da proteína (INS) é largamente usada. A razão para que se use esse método é que há mais proteína solúvel disponível quando a parede celular é rompida (DZIEZAK, 1987).

Em virtude do exposto, o estudo de métodos de obtenção da proteína microbiana torna-se necessário para que ocorra um melhor aproveitamento do produto, já que o rompimento da célula é um importante fator tecnológico no processamento da biomassa. Desta forma, a otimização dos parâmetros de autólise é fundamental, uma vez que os efeitos e as interações entre as variáveis e o uso de produtos auxiliares poderão refletir de forma positiva ou negativa nos resultados esperados e/ou constituição química do produto.

Diante do exposto, o objetivo desta pesquisa foi testar diferentes métodos de rompimento celular que viabilizem o máximo de constituintes internos da célula, em especial a proteína microbiana, visando métodos baratos, de fácil aplicação e que não dependam de etapas custosas de clarificação e purificação.

A relevância deste trabalho encontra-se na falta do conhecimento das propriedades funcionais, assim como de suas características intrínsecas, provocadas pelas mudanças dos parâmetros de extração. Nesta proposta de trabalho, foram estudados o rendimento da autólise mediante diferentes condições de extração envolvendo parâmetros como: temperatura, pH, solvente, teor de sal, e concentração celular, bem como diferentes técnicas mecânicas e físicas de extração.

2. METODOLOGIA

2.1. OBTENÇÃO DA LEVEDURA

O resíduo de levedura ou também denominado de levedura secundária, utilizado neste estudo, são provenientes de uma cervejaria situada na cidade de Toledo – PR. As amostras de levedura secundária foram filtradas a vácuo para a obtenção do concentrado de levedura e também para a retirada de impurezas presentes neste resíduo.

2.2. ROMPIMENTO CELULAR

Os métodos utilizados para o rompimento celular foram: rompimento em banho ultrassônico, rompimento mecânico com esferas de vidro, rompimento com forno micro-ondas convencional, rompimento com agitação contínua com e sem a adição de solventes.

Para todos os métodos foi utilizado um planejamento experimental 2³ com uma triplicata no ponto central, com exceção do método com adição de solvente, em que foi empregado um planejamento composto central rotacional (DCCR) com uma quadruplicata no ponto central.

2.3. QUANTIFICAÇÃO DE PROTEÍNAS

A concentração de proteínas totais obtidas após o rompimento celular, para cada método de rompimento, foi quantificada utilizando-se a metodologia de Lowry (1959), onde é empregado albumina de soro bovino (BSA) como padrão. A porcentagem de proteínas totais foi calculada a partir das medidas de densidade ótica em espectrofotômetro a 660 nm, antes e após o rompimento pela Equação 1.

$$\% \text{ de rompimento celular} = \frac{DO_{\text{antes}} - DO_{\text{depois}}}{DO_{\text{antes}}} \cdot 100 \quad (1)$$

2.4. MÉTODO DE ROMPIMENTO MECÂNICO COM PÉROLAS DE VIDRO

Seguindo uma metodologia adaptada de Medeiros (2008), o processo de abrasão foi realizado em agitador tipo vórtex, utilizando-se pérolas de vidro com diferentes diâmetros. Dois tipos de esferas foram empregados, com diâmetro variando de 0,5 a 9 mm (esferas 1) e de 1,1 a 1,7 mm (esferas 2).

Para a realização destes ensaios foram utilizados 10 mL de solução, e as quantidades de pérolas de vidro empregadas foram equivalente a de 2 mL (20% do volume total), 4,5 mL (45% do volume total) e 7,0 mL (70% do volume total). Os tubos de ensaio foram agitados em vórtex durante 2, 5 e 8 minutos. Após cada minuto de agitação, o tubo era colocado em banho de gelo durante 1 minuto, para que desta forma a suspensão não sofresse aquecimento excessivo e compromete-se a qualidade da proteína.

A matriz de planejamento experimental para esta metodologia está apresentada na Tabela 01.

TABELA 01 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2³ PARA ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO PÉROLAS DE VIDRO.

Ensaio	Concentração celular (g L ⁻¹)	Volume Esferas (%)	Tempo (min)
1	-1	-1	-1
2	-1	1	-1
3	-1	-1	1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	1	-1
7	1	-1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

FONTE: XXX

Primeiramente foram preparados os volumes de pérolas a serem utilizados. Posteriormente, transferiu-se estes volumes para um balão volumétrico de 10 mL. A cada ensaio adicionou-se a concentração celular determinada no planejamento experimental. Esta solução obtida foi então transferida para tubos de ensaio, onde o rompimento celular foi efetuado.

Após a ruptura celular, uma alíquota de cada amostra foi recolhida para análise do teor de proteína. O procedimento citado acima foi repetido para as esferas de vidro 2.

2.5. MÉTODO DE ROMPIMENTO COM FORNO DE MICRO-ONDAS

Seguindo a metodologia descrita e adaptada de Marsaioli (2001), para cada ensaio foram transferidos 250 mL da amostra para um erlenmeyer, com as concentrações celulares selecionadas (50, 100 e 150 g L⁻¹). O erlenmeyer foi levado ao forno micro-ondas, variando-se a potência dentro da faixa de 10 e 90% da potência máxima (160, 800 e 1440 W) e o tempo (5, 10 e 15 min).

As Tabelas 2 e 3 apresentam o planejamento experimental utilizado para o método de rompimento com forno de micro-ondas e as temperaturas obtidas em cada ensaio, respectivamente.

TABELA 02 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2³ PARA ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO O FORNO MICRO-ONDAS

Ensaio	Concentração celular (g L ⁻¹)	Potência (W)	Tempo (min)
1	-1	-1	-1
2	-1	1	-1
3	-1	-1	1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	1	-1
7	1	-1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

FONTE: xxx

TABELA 03 - TEMPERATURAS DE ROMPIMENTO OBTIDAS PELO MÉTODO DE RUPTURA COM FORNO MICRO-ONDAS.

Ensaio	Temperatura de rompimento (°C)
1 e 5	45
2 e 6	93
3 e 7	63
4 e 8	102
9,10 e 11	86

FONTE: xxx

2.6. ADIÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO

Os ensaios para autólise utilizando o cloreto de sódio como coadjuvante foram realizados de acordo com a metodologia proposta por Yamada (2010), com adaptações, e as condições adotadas seguem a matriz apresenta na Tabela 4.

TABELA 04 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2^3 PARA ROMPIMENTO CELULAR COM ADIÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO

Ensaio	Temperatura (°C)	pH	NaCl (% m/m)	Tempo (h)
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	1
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0

FONTE: XXX

Foram utilizados 100 ml para cada ensaio de uma solução mãe de 150 g L^{-1} de levedura. Adicionou-se a solução de cloreto de sódio e o pH foi ajustado, conforme condições definidas no planejamento experimental. As suspensões foram levadas a uma incubadora com agitação orbital, a 125 rpm, nas condições de temperatura e tempo especificados (Tabela 4).

2.7. ADIÇÃO DE ETANOL

O solvente selecionado para o rompimento, utilizando-se esta metodologia, foi o etanol devido a intenção posterior para utilização industrial. Este método também é baseado na metodologia proposta por Yamada (2010).

Os experimentos foram realizados de forma análoga ao anterior, somente substituindo a porcentagem de sal por uma porcentagem em volume de etanol por volume de solução.

A Tabela 5 apresenta a matriz do planejamento DCCR utilizado para esse método. O pH utilizado foi o da levedura *in natura* (5,7).

TABELA 05: MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DCCR PARA ROMPIMENTO CELULAR COM ADIÇÃO DE ETANOL

Ensaio	Temperatura (°C)	Etanol (% v/v)
1	48	1,52
2	62	1,52
3	48	8,5
4	62	8,5
5	45	5
6	65	5
7	55	0
8	55	10
9	55	5
10	55	5
11	55	5
12	55	5

FONTE: XXX

3. DESENVOLVIMENTO

3.1. MÉTODO DE ROMPIMENTO MECÂNICO COM ESFERAS DE VIDRO (DIÂMETRO DE 1,1 A 1,7 MM)

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para os ensaios utilizando pérolas de vidro com diâmetro de 1,1 a 1,7 mm.

TABELA 06: PORCENTAGEM DE PROTEÍNA LIBERADA APÓS ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO PÉROLAS DE VIDRO DE DIÂMETRO DE 1,1 A 1,7 MM.

Ensaio	Concentração celular (g L ⁻¹)	Volume Esferas (%)	Tempo (min)	Rompimento celular (%)
1	50	20	2	48,25
2	50	70	2	74,91
3	50	20	8	73,58
4	50	70	8	75,52
5	150	20	2	84,28
6	150	70	2	86,01
7	150	20	8	89,90
8	150	70	8	88,16
9	100	45	5	78,89
10	100	45	5	79,87
11	100	45	5	81,22

FONTE: XXX

Analisando-se a Tabela 6, observa-se que os melhores resultados obtidos foram nos ensaios 5, 6, 7 e 8, com a utilização da maior concentração celular (150 g L⁻¹), podendo indicar que esta variável é relevante para o processo.

A Tabela 7 apresenta a influência das variáveis, suas interações, o p-valor, o coeficiente das variáveis e o erro padrão para o planejamento, além do coeficiente de determinação (R^2) com um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

TABELA 07 - TABELA DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO - RESPOSTA AO ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO PÉROLAS DE VIDRO DE DIÂMETRO DE 1,1 A 1,7 MM, PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 , AO NÍVEL DE 95% DE CONFIANÇA.

Variáveis	p-valor	Coef.	Erro padrão
Média/Intercepto	0,000000	78,23897	1,278575
Conc. celular (g/L)	0,003162	9,51137	2,998524
Volume esferas (%)	0,075747	3,57265	2,998524
Tempo (min)	0,048300	4,21345	2,998524
Conc. celular (g/L) x Volume esferas (%)	0,075553	-3,57618	2,998524
Conc. celular (g/L) x Tempo (min)	0,204220	-2,27217	2,998524
Volume esferas (%) x Tempo (min)	0,078453	-3,52436	2,998524

$R^2 = 94,39\%$

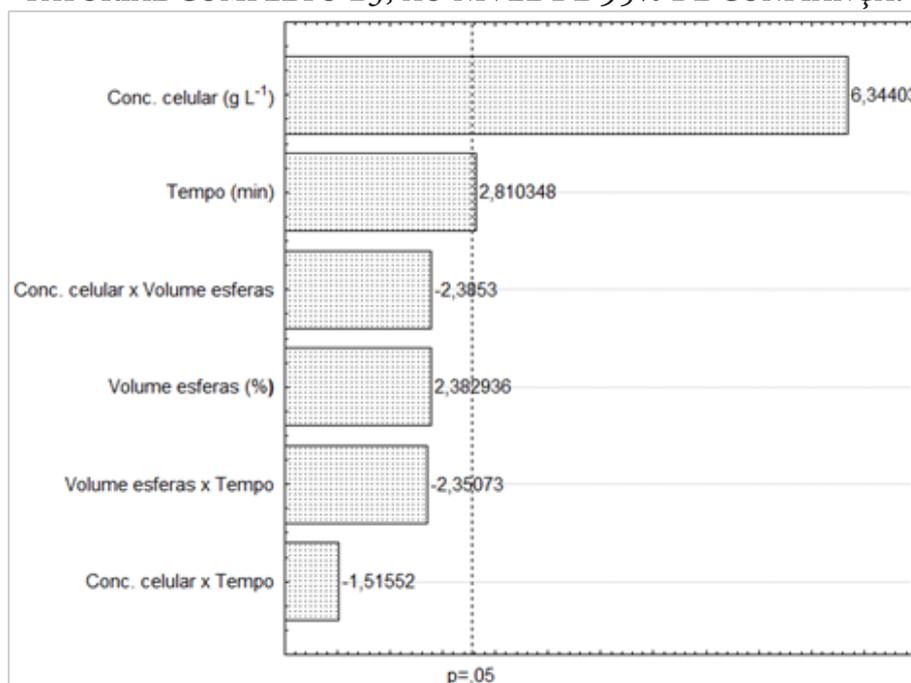
FONTE: xxx

De acordo com a Tabela 07, dentro das faixas propostas, apenas as variáveis concentração celular e tempo são significativas ($p < 0,05$), influenciando positivamente.

Observa-se que a influência da concentração celular e do tempo são positivas, ou seja, para se obter um maior rendimento é necessário o aumento dessas variáveis.

A Figura 1 apresenta o Gráfico de Pareto, que mostra visualmente as variáveis significativas.

FIGURA 1- GRÁFICO DE PARETO OBTIDO NO ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO PÉROLAS DE VIDRO DE DIÂMETRO DE 1,1 A 1,7 MM, PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 , AO NÍVEL DE 95% DE CONFIANÇA.



FONTE: xxx

A equação do modelo ajustado aos dados do planejamento foi avaliada pela análise de variância (ANOVA) e sua validação ou grau de ajuste foi determinado pelo teste F, que consiste em relacionar o valor de F calculado (Fcalc) com o valor de F tabelado (Ftab). Se o valor de Fcalc pela ANOVA for maior que o Ftab, a regressão obtida ajusta-se aos pontos experimentais de forma satisfatória, validando o modelo no intervalo de confiança de 95%.

A Tabela 9 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo.

TABELA 08 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA, PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2³, PARA O ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO PÉROLAS DE VIDRO DE DIÂMETRO DE 1,1 A 1,7 MM.

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)	F(calc)
Modelo	1210,849	6	201,808	11,22
Erro	71,929	4	17,982	
Total SQ	1282,778	10		

R² = 94,39%

FONTE: XXX

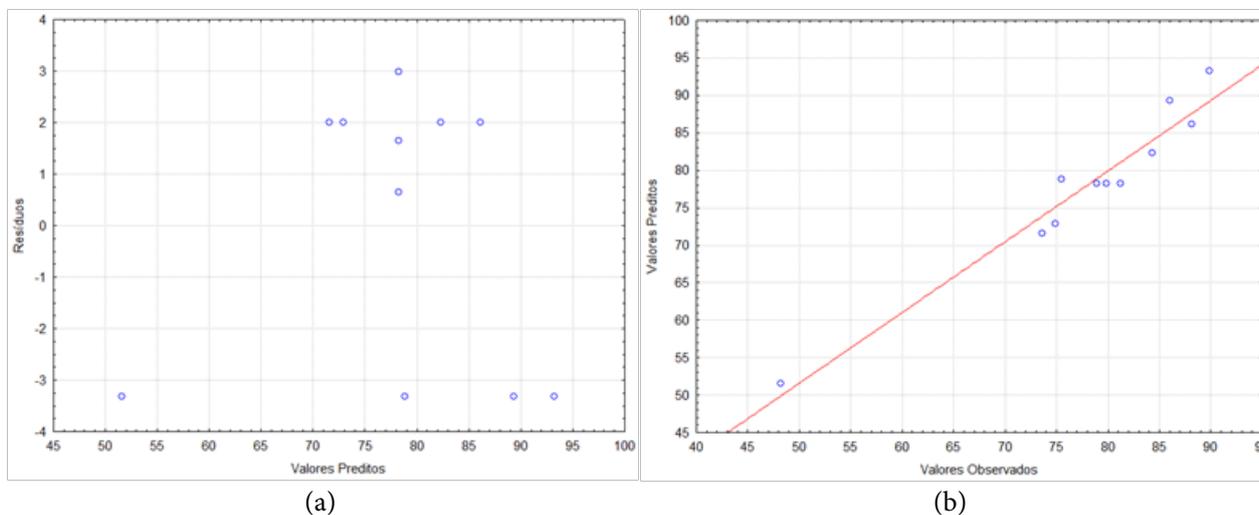
De acordo com a Tabela 9, o valor de Fcalc (11,22) é maior que o valor de Ftab (6; 4; 0,05) = 6,16 (BARROS et al., 2010). Portanto, o modelo proposto é válido descrevendo o comportamento do rompimento celular dentro das faixas propostas, ao nível de 95%, e os parâmetros da equação se ajustam aos dados experimentais.

O modelo matemático, que representa a porcentagem de rompimento celular, utilizando esferas de vidro com diâmetro de 1,1 a 1,7 mm, em função das variáveis concentração celular, volume de esferas e tempo é representado pela Equação 2.

$$\text{Rompimento celular (\%)} = 78,23987 + 9,51137 \cdot \text{conc. celular} + 4,21345 \cdot \text{tempo} \quad (2)$$

As Figuras 2 (a) e (b) apresentam as respostas gráficas obtidas referentes aos valores preditos x resíduos e diagrama de dispersão.

FIGURA 2: (A) VALORES PREDITOS X RESÍDUOS E (B) DIAGRAMA DE DISPERSÃO OBTIDOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ PARA O ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO PÉROLAS DE VIDRO DE DIÂMETRO 1,1 A 1,7 MM.

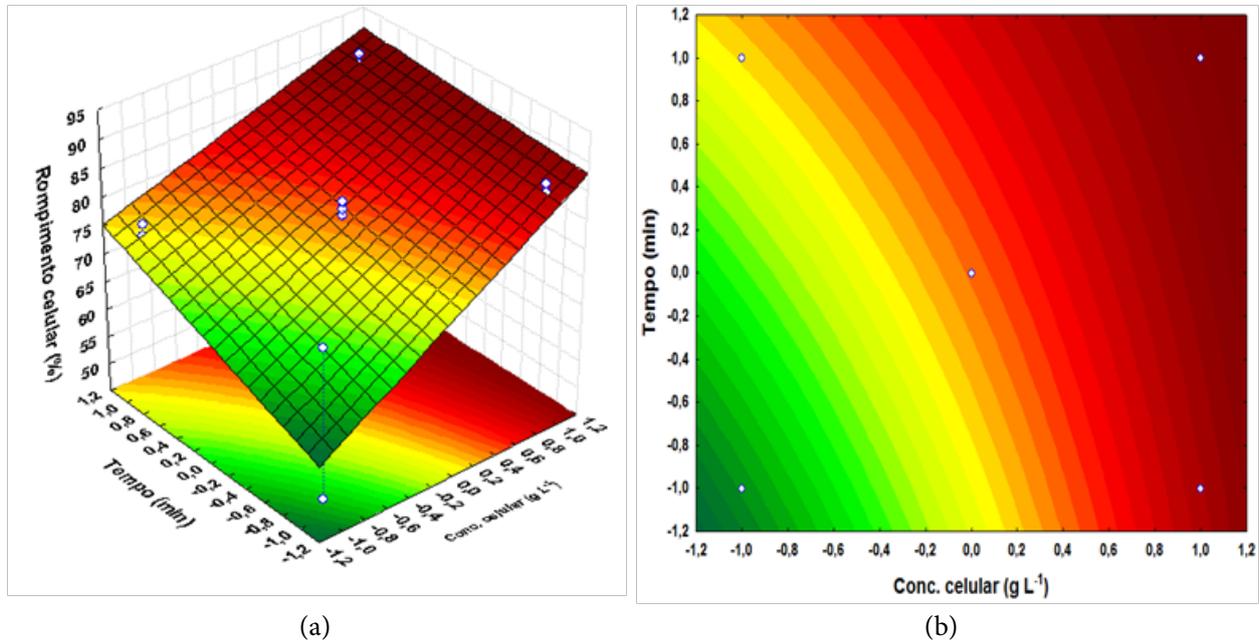


FONTE: XXX

A Figura 2 (a) apresenta os pontos dispersos aleatoriamente em torno do zero e a Figura 2 (b) os pontos dispersos em torno da reta, indicando que o modelo descreve adequadamente o processo.

A superfície de resposta e curva de nível estão apresentadas nas Figuras 3 (a) e (b).

FIGURA 3: (A) SUPERFÍCIE DE RESPOSTA E (B) CURVA DE NÍVEL OBTIDAS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA O ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO PÉROLAS DE VIDRO DE DIÂMETRO 1,1 A 1,7 MM.



FONTE: XXX

Conforme se verifica nas Figuras 3 (a) e (b) para se obter um maior rendimento no rompimento celular é necessário um aumento na temperatura e no tempo de rompimento.

3.2. MÉTODO DE ROMPIMENTO MECÂNICO COM ESFERAS DE VIDRO (DIÂMETRO DE 0,5 A 9 MM)

A Tabela 09 apresenta os resultados obtidos para os ensaios utilizando pérolas de vidro com diâmetro de 0,5 a 9mm.

TABELA 09 - PORCENTAGEM DE PROTEÍNA LIBERADA APÓS ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO PÉROLAS DE VIDRO DE DIÂMETRO DE 0,5 A 9MM.

Ensaio	Concentração Celular (g L ⁻¹)	Volume Esferas (%)	Tempo (min)	Rompimento celular (%)
1	50	20	2	46,99
2	50	70	2	41,07
3	50	20	8	66,39
4	50	70	8	75,52
5	150	20	2	80,56
6	150	70	2	85,70
7	150	20	8	82,90
8	150	70	8	86,58
9	100	45	5	75,67
10	100	45	5	78,54
11	100	45	5	77,16

FONTE: XXX

Analisando-se a Tabela 09, observa-se que os melhores resultados também foram obtidos com a utilização da maior concentração celular (150 g L⁻¹), conforme apresentado nos ensaios 5, 6, 7 e 8. Evidenciando, assim, a importância deste fator na obtenção de células rompidas.

A Tabela 10 apresenta a influência das variáveis, suas interações, o p-valor, o coeficiente das variáveis e o erro padrão para o planejamento, além do coeficiente de determinação (R²) com um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

TABELA 10 - TABELA DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO - RESPOSTA AO ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO PÉROLAS DE VIDRO DE DIÂMETRO DE 0,5 A 9 MM, PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2³, AO NÍVEL DE 95% DE CONFIANÇA.

Variáveis	p-valor	Coef.	Erro padrão
Média/Intercepto	0,000002	72,46608	1,703906
Conc. celular (g L ⁻¹)	0,002706	13,21900	3,996014
Volume esferas (%)	0,493485	1,50397	3,996014
Tempo (min)	0,023356	7,13475	3,996014
Conc. celular (g L ⁻¹) x Volume esferas (%)	0,743511	0,70068	3,996014
Conc. celular (g L ⁻¹) x Tempo (min)	0,033936	-6,32887	3,996014
Volume esferas (%) x Tempo (min)	0,443339	1,69778	3,996014

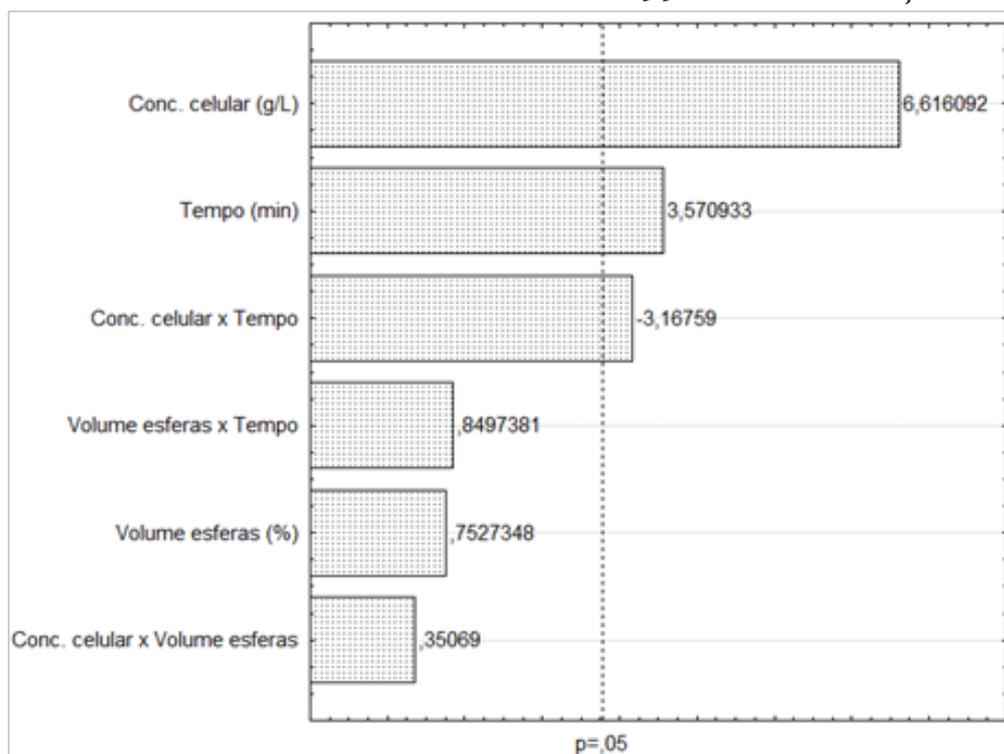
R² = 94,44%

FONTE: XXX

A Tabela 10 indica que, dentro das faixas propostas, apenas as variáveis concentração celular, tempo e a interação entre concentração celular e tempo foram significativas ($p < 0,05$), sendo as influências da concentração celular e tempo positivas.

A Figura 4 apresenta o Gráfico de Pareto.

FIGURA 4: GRÁFICO DE PARETO OBTIDO NO ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO PÉROLAS DE VIDRO DE DIÂMETRO DE 0,5 A 9 MM, PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 , AO NÍVEL DE 95% DE CONFIANÇA.



FORTE: XXX

A Tabela 11 apresenta a análise de variância (ANOVA) para esse processo, juntamente com o teste F.

TABELA 11 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 , PARA O ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO PÉROLAS DE VIDRO DE DIÂMETRO DE 0,5 A 9MM

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)	F(calc)
Modelo	2170,692	6	361,782	11,33
Erro	127,745	4	31,936	
Total SQ	2298,437	10		

$R^2 = 94,44\%$

FORTE: XXX

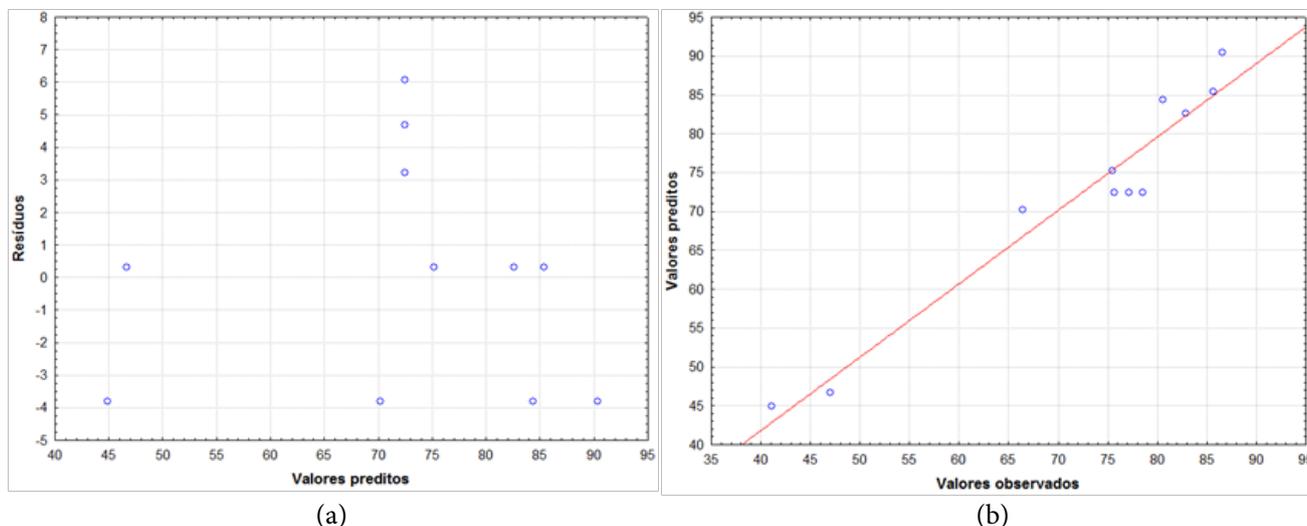
O valor obtido para F_{calc} (11,33) é maior que o valor de F_{tab} (6, 4, 0,05) = 6,16 (BARROS et al., 2010), indicando que o modelo é válido, dentro das faixas propostas, descrevendo assim o comportamento do rompimento celular, ao nível de 95%.

A equação que descreve o comportamento do rompimento celular utilizando esferas de vidro de 0,5 a 9 mm está representada na Equação 3.

$$\begin{aligned}
 \text{Rompimento celular (\%)} &= 72,46608 + 13,21900 \cdot \text{conc. celular} + 7,13475 \cdot \text{tempo} \\
 &\quad - 6,32887 \cdot \text{conc. celular} \cdot \text{tempo} \quad (3)
 \end{aligned}$$

As Figuras 5 (a) e (b) apresentam as respostas gráficas obtidas referentes aos valores preditos x resíduos e diagrama de dispersão.

FIGURA 05 - (A) VALORES PREDITOS X RESÍDUOS E (B) DIAGRAMA DE DISPERSÃO OBTIDOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA O ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO PÉROLAS DE VIDRO DE DIÂMETRO 0,5 A 9 MM.

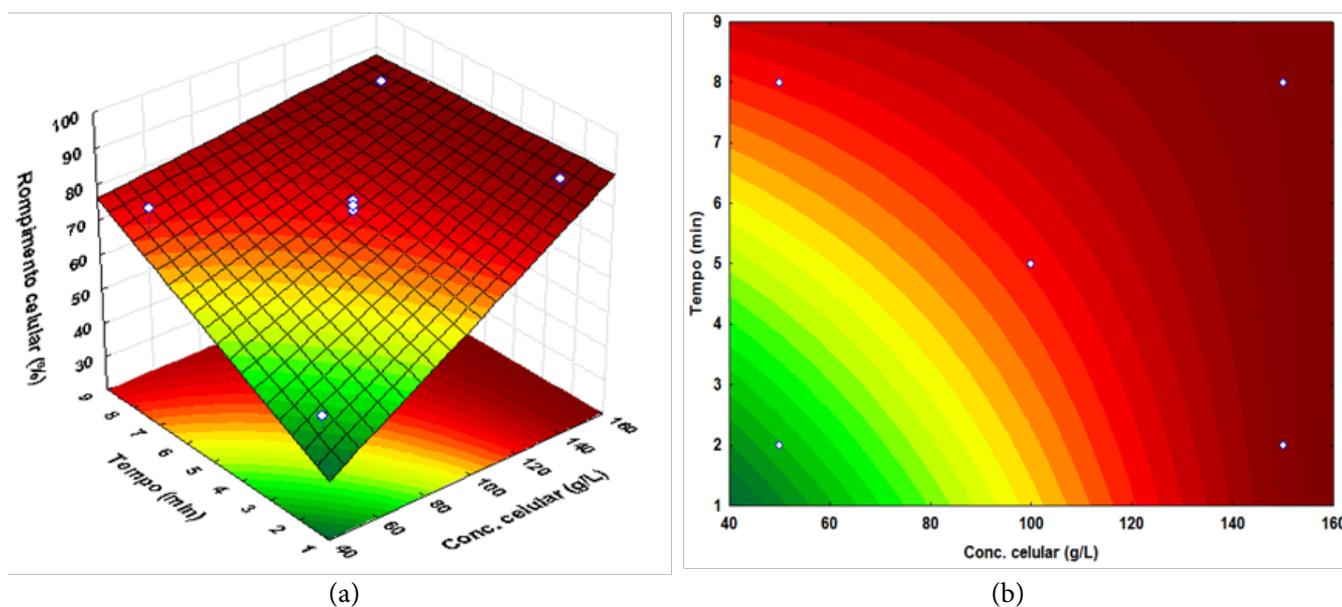


FONTE: XXX

A Figura 5 (a) apresenta os pontos dispersos aleatoriamente em torno do zero e a Figura 5 (b) apresenta os pontos dispersos em torno da reta, indicando que o modelo descreve adequadamente o processo.

A superfície de resposta e curva de nível estão apresentadas nas Figuras 6 (a) e (b).

FIGURA 06 - (A) SUPERFÍCIE DE RESPOSTA E (B) CURVA DE NÍVEL OBTIDAS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA O ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO PÉROLAS DE VIDRO DE DIÂMETRO 0,5 A 9 MM.



FONTE: XXX

As Figuras 6 (a) e (b) mostram que se deve aumentar a temperatura e o tempo para se obter um maior rendimento no rompimento.

3.3. MÉTODO DE ROMPIMENTO COM FORNO MICRO-ONDAS

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para os ensaios utilizando forno micro-ondas.

TABELA 12 - PORCENTAGEM DO ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO MICRO-ONDAS

Ensaio	Concentração Celular (gL ⁻¹)	Potência (W)	Tempo (min)	Rompimento celular (%)
1	50	160	5	18,38
2	50	1440	5	19,78
3	50	160	15	14,60
4	50	1440	15	32,19
5	150	160	5	6,15
6	150	1440	5	71,35
7	150	160	15	61,88
8	150	1440	15	51,65
9	100	800	10	9,37
10	100	800	10	10,87
11	100	800	10	10,00

FORTE: XXX

Analisando-se a Tabela 12, observa-se que o melhor resultado foi obtido no ensaio 6, no qual novamente foi utilizada a maior concentração celular (150 g L⁻¹).

A Tabela 13 apresenta a influência das variáveis, suas interações, o p-valor, o coeficiente das variáveis e o erro padrão para o planejamento, além do coeficiente de determinação (R²) com um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

TABELA 13 - TABELA DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO - RESPOSTA AO ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO MICRO-ONDAS, PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2³, AO NÍVEL DE 95% DE CONFIANÇA

Variáveis	p-valor	Coef.	Erro padrão
Média/Intercepto	0,000067	27,83958	0,227178
Conc. celular (g/L)	0,000403	13,26086	0,532780
Potência (W)	0,000829	9,24532	0,532780
Tempo (min)	0,002270	5,58172	0,532780
Conc. celular (g/L) x Volume esferas (%)	0,003490	4,49750	0,532780
Conc. celular (g/L) x Tempo (min)	0,005993	3,42548	0,532780
Volume esferas (%) x Tempo (min)	0,001291	-7,40563	0,532780

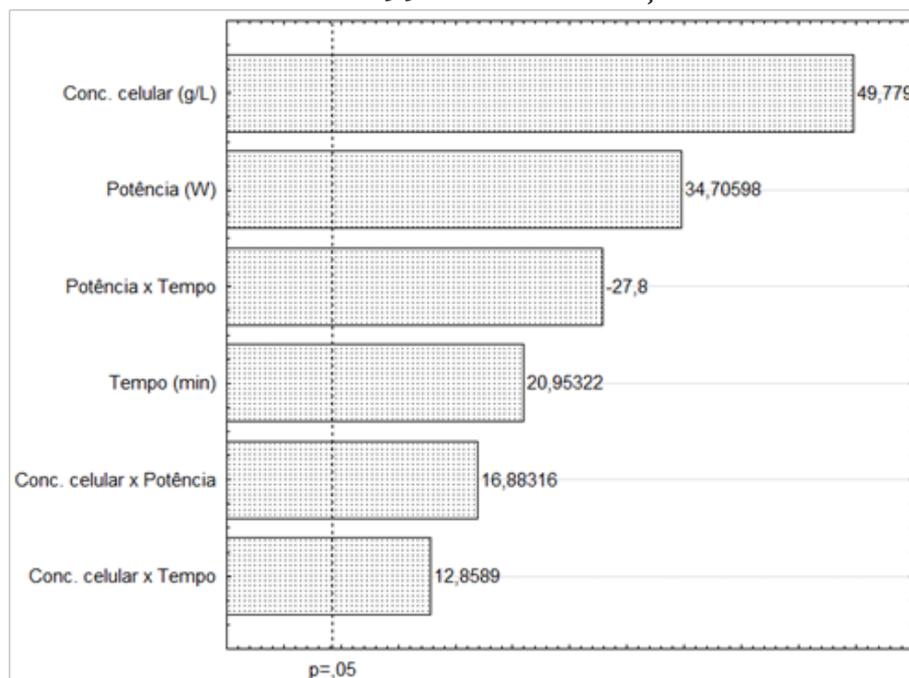
R² = 88,97%

FORTE: XXX

De acordo com a Tabela 14, todas as variáveis são significativas, pois apresentaram um valor de p < 0,05, com uma influência positiva.

A Figura 7 apresenta o Gráfico de Pareto.

FIGURA 07 - GRÁFICO DE PARETO OBTIDO NO ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO MICRO-ONDAS, PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 , AO NÍVEL DE 95% DE CONFIANÇA.



FORTE: XXX

A Tabela 14 apresenta a análise de variância (ANOVA) para esse processo, juntamente com o teste F.

TABELA 14 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA, PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 , PARA O ROMPIMENTO CELULAR UTILIZANDO MICRO-ONDAS

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)	F(calc)
Modelo	3034,292	6	505,715	0,86
Resíduo	2351,488	4	587,872	
Erro	1,135	2	0,5675	
Falta de ajuste	2350,353	2		
Total SQ	5385,782	10		

$R^2 = 88,97\%$

FORTE: XXX

A Tabela 14 apresenta o valor de Fcal (0,86) menor que o valor de Ftab (6, 4, 0,05) = 6,16 (BARROS et al., 2010), indicando que, dentro das faixas propostas, o modelo não foi validado.

3.4. ROMPIMENTO COM ADIÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos para os ensaios com adição de cloreto de sódio.

TABELA 15 - PORCENTAGEM DE PROTEÍNA LIBERADA APÓS ROMPIMENTO CELULAR COM ADIÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO

Ensaio	Temperatura (°C)	pH	NaCl (% m/m)	Tempo (h)	Rompimento celular (%)
1	45	3,5	10	8	24,85
2	55	3,5	10	24	74,56
3	45	5,5	10	24	46,35
4	55	5,5	10	8	70,32
5	45	3,5	20	24	27,22
6	55	3,5	20	8	73,32
7	45	5,5	20	8	13,41
8	55	5,5	20	24	78,70
9	50	4,5	15	16	82,05
10	50	4,5	15	16	69,83
11	50	4,5	15	16	73,57

FONTE: xxx

De acordo com a Tabela 15, os melhores resultados obtidos foram com a utilização das condições do ponto central 9 (ensaios 9, 10 e 11), e os menores resultados foram com a utilização do menor valor de temperatura utilizado (45 °C), de acordo com o ensaio 7, mostrando que essa variável influencia positivamente o processo.

A Tabela 16 apresenta a influência das variáveis, suas interações, o p-valor, o coeficiente das variáveis e o erro padrão para o planejamento, além do coeficiente de determinação (R^2) com um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

TABELA 16: TABELA DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO - RESPOSTA AO ROMPIMENTO CELULAR COM ADIÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO, PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 , AO NÍVEL DE 95% DE CONFIANÇA

Variáveis	p-valor	Coef.	Erro padrão
Média/Interc.	0,001070	57,65292	1,887777
T (°C)	0,009032	23,13390	4,427230
pH	0,667342	1,10429	4,427230
[NaCl] (g L ⁻¹)	0,316580	-2,93067	4,427230
Tempo (min)	0,126543	5,61587	4,427230

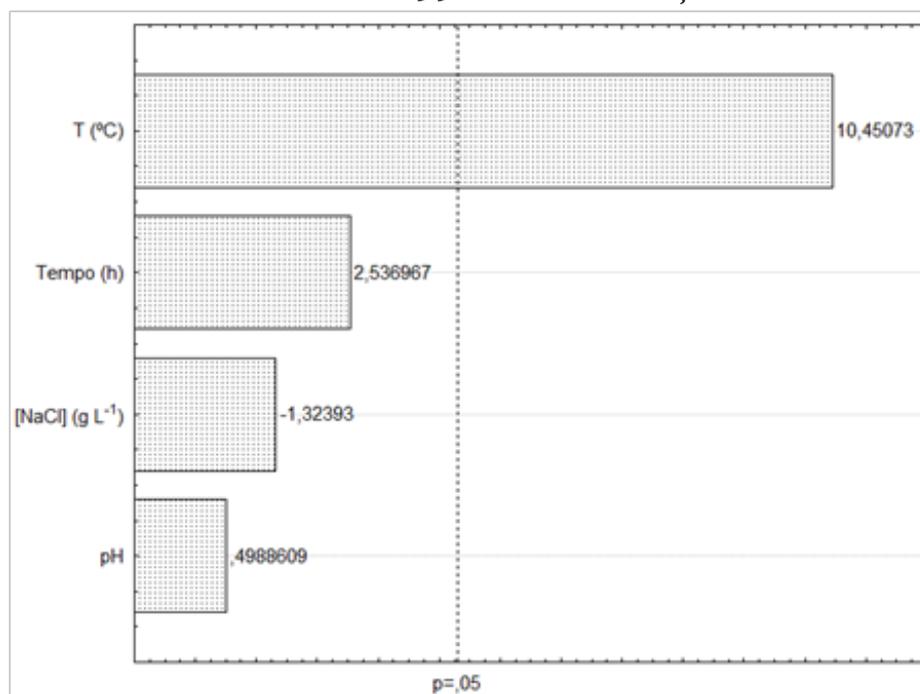
$R^2 = 74,17\%$

FONTE: xxx

A Tabela 16 confirma a influência positiva da temperatura, conforme observado anteriormente, dentro das faixas propostas, com um valor de $p < 0,05$.

A Figura 8 apresenta o Gráfico de Pareto.

FIGURA 08 - GRÁFICO DE PARETO OBTIDO NO ROMPIMENTO CELULAR COM ADIÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO, PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 , AO NÍVEL DE 95% DE CONFIANÇA.



FORTE: XXX

A Tabela 17 apresenta a análise de variância (ANOVA) para esse processo, juntamente com o teste F.

TABELA 17: ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 , PARA O ROMPIMENTO CELULAR COM ADIÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO E PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 , AO NÍVEL DE 95% DE CONFIANÇA.

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)	F(calc)
Modelo	4612,189	4	1153,047	4,31
Resíduo	1606,251	6	267,708	
Erro	78,401	2		
Falta de ajuste	1527,850	4		
Total SQ	6218,440	10		

$R^2 = 77,35\%$

FORTE: XXX

O valor obtido para F_{calc} (4,31) é menor que o valor de F_{tab} (4, 6, 0,05) = 4,53 (BARROS et al., 2010), indicando que o modelo não é válido dentro das faixas propostas.

3.5. ROMPIMENTO COM ADIÇÃO DE ETANOL

Para estes experimentos, optou-se em utilizar o pH da levedura *in natura* (5,7), e o tempo foi fixado em 24 h, tendo em vista que nos experimentos com adição de cloreto de sódio, ambos não se mostraram significativos e os melhores resultados foram obtidos nestas condições.

A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos para os ensaios com adição de etanol.

Analisando-se a Tabela 18, observa-se que o melhor resultado obtido foi com a utilização do maior valor de temperatura utilizada no planejamento (65 °C), apresentado no ensaio 6.

TABELA 18 - PORCENTAGEM DO ROMPIMENTO CELULAR COM ADIÇÃO DE ETANOL

Ensaio	Temperatura (°C)	Etanol (% v/v)	Rompimento celular (%)
1	48	1,5	79,46
2	62	1,5	84,24
3	48	8,5	82,68
4	62	8,5	86,46
5	45	5	87,84
6	65	5	89,60
7	55	0	79,43
8	55	10	71,61
9	55	5	83,13
10	55	5	79,33
11	55	5	80,61
12	55	5	79,12

FORTE: XXX

A Tabela 19 apresenta a influência das variáveis, suas interações, o p-valor, o coeficiente das variáveis e o erro padrão para o planejamento, além do coeficiente de determinação (R^2) com um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

TABELA 19: TABELA DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO - RESPOSTA AO ROMPIMENTO CELULAR COM ADIÇÃO DE ETANOL, PARA O PLANEJAMENTO DCCR, AO NÍVEL DE 95% DE CONFIANÇA.

Variáveis	p	Coef.	Erro padrão
Média/Interc.	0,000003	80,55373	0,920484
T (°C)(L)	0,124755	1,36993	1,295344
T (°C)(Q)	0,009477	4,27309	1,435437
[etanol] (%) (L)	0,348816	-0,71640	1,293471
[etanol] (%) (Q)	0,055405	-2,17926	1,428777
T (°C)(L) x [etanol] (%) (L)	0,806601	-0,24602	1,841209

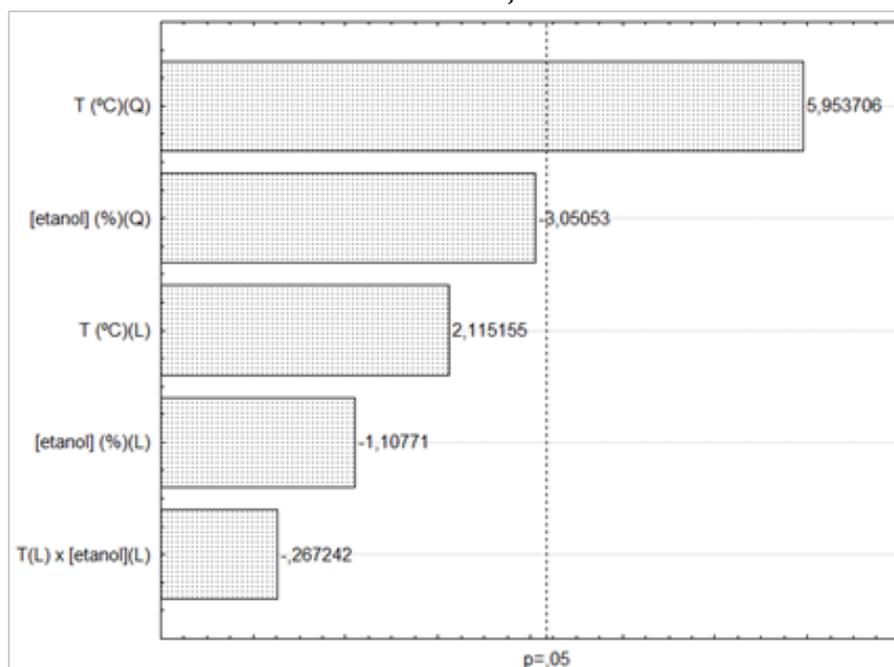
$R^2 = 79,95\%$

FORTE: XXX

A Tabela 19 indica que, dentro das faixas propostas, apenas a variável temperatura é significativa ($p < 0,05$), influenciando positivamente.

A Figura 9 apresenta o Gráfico de Pareto.

FIGURA 09 - GRÁFICO DE PARETO OBTIDO NO ROMPIMENTO CELULAR COM ADIÇÃO DE ETANOL, PARA O PLANEJAMENTO DCCR, AO NÍVEL DE 95% DE CONFIANÇA.



FORNTE: XXX

A Tabela 20 apresenta a análise de variância (ANOVA) para esse processo, juntamente com o teste F.

TABELA 20 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O PLANEJAMENTO DCCR E PARA O ROMPIMENTO CELULAR COM ADIÇÃO DE ETANOL

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)	F(calc)
Modelo	171,2818	5	34,256	3,99
Resíduo	51,5115	6	8,585	
Erro	10,1702	3		
Falta de ajuste	41,3413	3		
Total SQ	256,9353	11		

$R^2 = 79,95\%$

FORNTE: XXX

O valor obtido para F_{calc} (3,99) é menor que o valor de F_{tab} (5, 6, 0,05) = 6,16 (BARROS et al., 2010), portanto, dentro das faixas propostas, esse modelo não foi validado.

4. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a concentração celular e a temperatura são variáveis significativas para o processo de rompimento celular e as duas variáveis influenciam positivamente o processo, ou seja, é necessário o aumento dessas variáveis para um aumento no rendimento do processo.

E os melhores resultados obtidos foram com a utilização das pérolas de vidro, em que os modelos foram validados, sendo que com a utilização das pérolas com diâmetro entre 1,1 e 1,7 mm obteve-se o melhor resultado.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação Araucária/UNIOESTE.

REFERÊNCIAS

BARROS NETO B.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S. **Como fazer experimentos: Aplicações na ciência e na indústria**. 4ªed. Editora Bookman, 2010.

CORREA, M. F. **Produção de proteína monocelular com baixo teor de ácidos ribonucléicos a partir de *Cândida utilis***. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 1992. 99p.

DE ROOIJ, J.F.M.; HAKKAART, M.J.J. **Yeast extract food flavor**. Unilever PLC, Int. Cl.A23 1/28, 1985.

DZIEZAK, J. D. Yeasts and yeast derivatives: definitions, characteristics and processing. **Food Technology**, v.41, n.2, p.104-121, 1987.

DZIMBA, F. E. J. M. **Obtenção de extratos proteicos por autólise das leveduras *Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces carlsbergensis***. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade de Campinas – Tecnologia de Alimentos. Campinas – SP. 1994, 105p.

FARFAN, J. A. Alimentação alternativa: análise crítica de uma proposta de intervenção nutricional. **Opinião**. Rio de Janeiro. 14(1), p. 205-212, Jan/Mar 1998.

MARSAIOLI, A. J.; ARÉVALO, Z.D. de S. Estudo da termólise de leveduras *saccharomyces cerevisiae* de usina de álcool usando energia de micro-ondas. **B CEPPA**. Curitiba. v 19, n. 1, p 53-64, Jan/Jun 2001.

MEDEIROS, F. O. de. et al. Ondas ultrassônicas e pérolas de vidro: um novo método de extração de β -galactosidase para uso em laboratório. **Revista Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 336-339, 2008.

OLIVEIRA, A. M. **Otimização da autólise de *Saccharomyces cerevisiae* de cervejaria e extração RNA**. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas). Instituto de Biociências. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2008. 121p.

PÁEZ, G. et al. Perfil de aminoácidos de la pro teína unicelular de *Kluyveromyces marxianus* var. *marxianus*. **Revista Interciência**, v. 33, n. 4, 2008.

QUAGLIA, G. **Ciencia y tecnologia de lapanificación**. Roma-Itália, 1991, 123p. (Informativo do Instituto Nacional de Nutrição de Roma).

REED, G.; PEPPLER, H. J. **Yeast technology**. Westport AVI, 1973, 378 p.

SISTA, V. R.; SRIVASTAVA, G. C. SPC: its relevance in India context. **Indian Journaul Microbiology**. v. 21, n. 3, p. 259-264, 1981.

SUHET, M. I. FIOREZE, R. Produção de proteína unicelular a partir do resíduo da industrialização do abacaxi utilizando fermentação em estado semissólido. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, Ponta Grossa, v. 5, n. 2, p. 584 – 592, 2011.

VENDRUSCOLO, F. **Cultivo em meio sólido e submerso do bagaço de maçã por *Gongronella butleri* e avaliação do seu potencial biotecnológico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 2005.

YAMADA, E. A. et al. Composição centesimal e valor protéico de levedura residual da fermentação etanólica e de seus derivados. **Revista de Nutrição**, v.16, n. 4, p. 423-432, 2003

PROCESSO PRODUTIVO FERMENTADO DE MORANGO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Murilo Barbosa de Andrade¹, Guilherme Augusto Perim², Tássia Rhuna Tonial dos Santos³, Gimerson Weigert Subtil⁴, Maicon Ramon Bueno⁵, Flávia Arakawa⁶ e Rubiane Ganascim Marques⁷

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Engenharia de reações químicas e biotecnologia

RESUMO

O morango é um fruto que apresenta estrutura frágil e alta taxa de atividade respiratória, resultando em uma conservação pós-colheita relativamente curta do fruto *in natura*. Com o aumento da produção no Brasil, ele é utilizado principalmente para consumo da fruta *in natura*, fabricação de geleia e polpa congelada da fruta. Além disso, uma opção para o processamento da fruta é o fermentado de morango. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um processo de fabricação de fermentado de morango em laboratório, e analisar a cinética fermentativa da bebida produzida, assim como suas características sensoriais. A bebida produzida apresentou um sabor delicado com leve aroma de morango, pH de 3,51, acidez total de 4,5 e teor alcoólico de 9,62%, estando em conformidade com os padrões exigidos pela legislação brasileira sobre bebidas.

Palavras-chave: Fermentado de Morango, Cinética Fermentativa, Fermentado de Frutas.

1 Acadêmico do curso de Engenharia Química, Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB), Telêmaco Borba – PR
mubandrade@hotmail.com

2 Acadêmico do curso de Engenharia Química, Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB), Telêmaco Borba – PR
guilherme_augusto_perim@hotmail.com

3 Acadêmica de Pós-graduação em Engenharia Química (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, tassia_tonial@hotmail.com.com.br

4 Acadêmico do curso de Engenharia Química, Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB), Telêmaco Borba – PR
weigert_subtil@hotmail.com

5 Docente do Curso de Engenharia de Produção, Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB), Telêmaco Borba – PR
mramonbueno@hotmail.com

6 Acadêmica de Pós-graduação em Engenharia Química (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, flaviasayuri@gmail.com

7 Docente do Curso de Engenharia Química, Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB), Telêmaco Borba – PR

ABSTRACT

Strawberry is a fruit with fragile structure and high respiration rate, which results in a relatively short postharvest. With the increasing cultivation in Brazil, it is mainly consumed as fresh fruit or processed as jam or frozen pulp. Also an option for the processing of fermented fruit is strawberry. This study aimed to develop a manufacturing process of fermented strawberry in laboratory, and analyze the kinetics of fermentation beverage produced as well as its sensory characteristics. The drink had produced a delicate flavor with mild strawberry flavor, pH of 3,51, total acidity of 4,5 and an content of 9,62% being in conformity within the standards required by the Brazilian legislation on drinks.

Keywords: Fermented Strawberry, Fermentation Kinetics, Fermented Fruit.

1. INTRODUÇÃO

A produção brasileira de morangos no ano de 2007 foi estimada em aproximadamente 100 mil toneladas, com uma área ocupada de 3.500 hectares (ANTUNES et al., 2010). A produção nacional de morangos se expande a cada ano, com predominância do cultivo em pequenas propriedades rurais. Tratando-se de exploração que agrega mão de obra familiar, possui grande importância econômica e social, caracterizando-se como excelente fonte de renda para pequenas propriedades. Atualmente, no Brasil, o morangueiro é cultivado principalmente nos estados do Rio Grande do Sul, São Paulo, Minas Gerais, Santa Catarina, Paraná, Espírito Santo, Goiás e Distrito Federal (ANTUNES et al., 2010).

O morango possui 2,3% de fibras, 92,8% de água e 39 calorias em 100 gramas de frutos, vitaminas B1, B2 e B5 e C e outros elementos, como potássio, sódio, cálcio, ferro e fósforo (LUENGO et al., 2000). Dentre as propriedades do morango, destacam-se a sua ação antioxidante, a capacidade de reduzir a suscetibilidade a infecções, o seu efeito diurético e sua atividade anti-inflamatória em reumatismo e gota (ROCHA et al., 2008).

O morango é um fruto que apresenta estrutura frágil e alta taxa de atividade respiratória, resultando em uma conservação pós-colheita relativamente curta do fruto in natura (ANTUNES et al., 2010). Uma alternativa viável para o aproveitamento econômico desses frutos é a industrialização na forma de geleias e sucos, que aumentam sua validade e agregam valor econômico ao mesmo (VENDRUSCOLO; VENDRUSCOLO, 2007). Uma alternativa para agregar valor ao fruto é a produção de um fermentado de morango.

Fermentação alcoólica é um processo anaeróbio de produção de energia envolvendo reações bioquímicas com degradação de carboidratos e formação de produtos, representada por uma série de reações intermediárias, chamadas de reações enzimáticas, devido à ação de enzimas no interior das células de levedura, responsáveis pelo processo fermentativo (CROCOMO e GUTIERREZ, 2001).

O processo de fermentação alcoólica dos açúcares fermentescíveis inicia-se assim que o inóculo (suspensão de microrganismos – levedura, em pequena quantidade do mosto) entra em contato com mosto. Segundo Lima; Basso; Amorim (2001), em três fases:

- Fermentação preliminar;
- Fermentação tumultuosa;
- Fermentação complementar.

Inicia-se a fase preliminar com a adição do inóculo, e é caracterizada pela adaptação das leveduras, fase que ocorre a sintetização das enzimas necessárias ao metabolismo dos componentes do meio de cultivo e multiplicação celular, com pequeno aumento de temperatura e término evidenciado pelo desprendimento de dióxido de carbono (HISS, 2001; LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

Fase tumultuosa ou principal é a fase de transição, que inicia-se com reprodução microbiana suficiente para elevar a porcentagem de álcool, e é caracterizada pelo aumento da temperatura e acidez do mosto, com intensa liberação de dióxido de carbono. Quando a fermentação ocorre na presença de casca, o que caracteriza esta fase é a formação de chapéu flutuante; este fenômeno ocorre porque as cascas do mosto são empurradas para cima devido a intensa liberação de dióxido de carbono (HASHIZUME, 2001; HISS, 2001; LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

Fase complementar é onde se observa a redução da atividade fermentativa devido à falta de açúcar consumido na fase anterior, caracterizada pela diminuição do desprendimento de dióxido de carbono, menor agitação do mosto, diminuição da temperatura e elevação da acidez (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

Reações enzimáticas que ocorrem durante a fermentação dependem de alguns fatores, como: físicos, químicos, microbiológicos e biológicos que estimulam ou reprimem a ação das enzimas, tais como a concentração de açúcar, pH e temperatura, afetando o desempenho da fermentação por meio das leveduras (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001; VAZ; PRADO; CARVALHO, 2008).

A principal característica de uma bebida alcoólica é o fato de ser obtida por fermentação; cuja finalidade é obter álcool etílico e outras substâncias de ação organoléptica, que são formadas ou permanecem no produto final, que comercialmente torna-o muito valioso (AQUARONE *et al* 2001).

Durante a condução da fermentação alcoólica, exige-se o máximo de atenção necessária para o acompanhamento da temperatura e do desprendimento de dióxido de carbono, além de análises de teor de açúcar, álcool, densidade e acidez total. O término da fermentação alcoólica ocorre quando o desprendimento de dióxido de carbono cessa (RIZZON e MANFROI, 2006).

O vinho, de acordo com a legislação brasileira (PLANALTO, 1988), é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto (suco obtido da fruta) simples de uva sã, fresca e madura, e esta nomeação é privativo da bebida proveniente da uva.

A principal matéria-prima para a fabricação de vinhos é a uva, porém o intuito de agregar valor a diferentes frutas, e os avanços tecnológicos na viticultura têm promovido a busca de novos processos para a fabricação de bebidas fermentadas de frutas, como a produção de fermentados a partir de frutas como amora, abacaxi, laranja, kiwi, entre outras (LEA e PIGGOTT 1995).

A fermentação converte os açúcares da uva, glicose e frutose, principalmente em álcool etílico (99,5%) e subprodutos, como glicerol, álcool metílico, gás carbônico e calor, etc. (ASSAR; VARGAS; SHERMAN, 2010).

A definição bioquímica de vinho seria: “Bebida proveniente da fermentação alcoólica dos açúcares de suco de uva pelas leveduras e, em certos casos, pelas bactérias lácticas. Já o fermentado de fruta é a bebida com graduação alcoólica máxima de 14°GL, obtida da fermentação do mosto de frutas adicionado de sacarose e água potável” (AQUARONE *et al* 2001).

Os vinhos ou fermentados de frutas são divididos em três classes no que se refere à quantidade de açúcares residuais. A primeira classe apresenta os vinhos do tipo seco, com

até 5 g/L de açúcar residual, a segunda entre 5 e 20 g/L de açúcar residual são os do tipo meio seco e a terceira é a classe dos vinhos suaves, com mais de 20 g/L (RIZZON; ZANUZ; MANFREDINI, 1994).

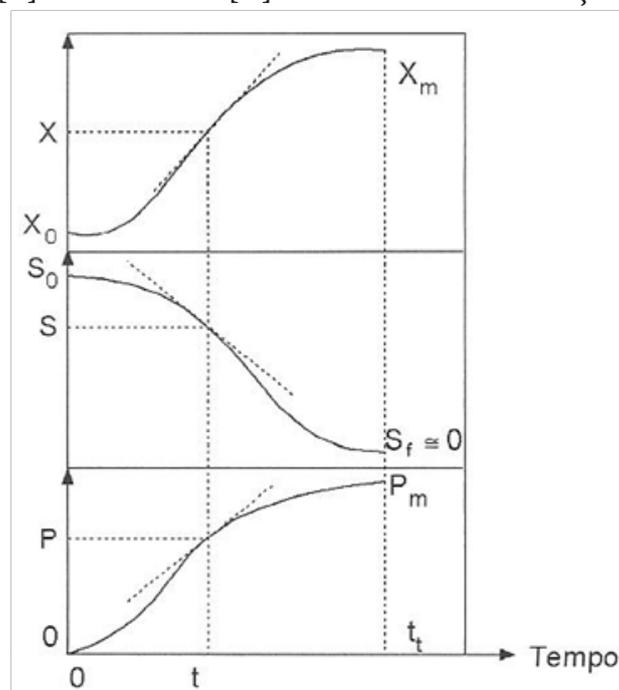
Os fermentados de frutas como morango e laranja não são tão comuns quanto o vinho proveniente da uva, sendo sua produção ainda em escala artesanal no Brasil (CORAZZA; RODRIGUEZ; NOZAKI, 2001). Como o fermentado de morango é pouco divulgado, é interessante o estudo mais aprofundado de sua produção.

A fabricação de um fermentado alcoólico de morango poderá ser uma boa alternativa para o aproveitamento de excedentes de safra. A comercialização visa minimizar o desperdício e desenvolver um fermentado de morango, possibilitando uma alternativa para o tradicional vinho de uva. A utilização do morango para obtenção de fermentado alcoólico requer uma adaptação dos processos de produção de vinhos, pois, em nível industrial, as operações aplicadas aos processos de fermentados de frutas são adaptações da produção de vinho de uva.

O estudo cinético de um processo fermentativo analisa a evolução dos valores da concentração dos componentes do meio em cultivo (mosto), em função do tempo em que ocorre a fermentação (MELO 2011).

O estudo cinético dos processos fermentativos analisa a velocidade das reações de transformação do substrato em produto (MELO, 2011), no qual o objetivo básico é medir as velocidades de transformação de crescimento celular, consumo de substrato e formação de produtos (BORZANI et al., 2001). A Figura 1 representa curvas cinéticas características, com valores de concentração (S, P e X respectivamente), em função do tempo de fermentação (HISS, 2001).

FIGURA 1 – PERFIL IDEALIZADO DA CONCENTRAÇÃO DE MICRORGANISMO [X], SUBSTRATO [S] E PRODUTO [P] EM UMA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA.



FORTE: HISS (2001)

A avaliação do desempenho do processo (HISS, 2001) é dada pela produtividade da fermentação em função dos fatores de produção do produto, e o rendimento do processo fermentativo pode ser relacionado através do fator de conversão do substrato no produto

desejado (YP/S). A eficiência do processo depende da conversão dos açúcares em produto (PAVLAK et al., 2011).

Foi adaptado ao presente estudo o modelo de fabricação de vinho de uva utilizado por Melo (2011) para verificar se era possível a fabricação de fermentado de morango e analisar suas propriedades sensoriais, assim como acompanhar a cinética de produção do fermentado de morango.

2. METODOLOGIA

A matéria-prima utilizada foi uma amostra de morango (*Fragaria vesca* L.), adquirida e selecionada no mercado da cidade de Telêmaco Borba (PR).

Produziu-se o fermentado do morango utilizando-se o seguinte procedimento:

A classificação e extração dos frutos foram realizadas com a seleção dos morangos para eliminar os mais defeituosos, estragados e, principalmente, aqueles que já se apresentavam em processo de fermentação e selecionar, de preferência, os mais maduros. Em seguida, os frutos foram lavados com água clorada para eliminar as sujeiras mais grosseiras e os microrganismos, deixando-os na água durante 30 minutos. Separou-se as folhas e procedeu-se a lavagem dos frutos com água corrente para eliminar a sujeira fina e resíduos do cloro existentes na lavagem anterior.

Os materiais utilizados para realização dos ensaios fermentativos foram higienizados com álcool a 70%. Os frutos do morango foram processados em um processador “Walitta”, para obtenção do suco de morango (1,1 L), a etapa seguinte foi prepará-lo para fermentação, verificando antes o teor de sólidos solúveis, o pH e a acidez total. A sulfitação foi realizada com adição de metabissulfito de sódio a 10% (m/v) e, por último, realizou-se a primeira adição de açúcar, denominada chaptalização.

A sulfitação tem por objetivo essencial paralisar momentaneamente o desenvolvimento de microrganismos existentes no mosto, em particular os indesejados. Entretanto, esses microrganismos não são eliminados, permanecem no estado latente, o que possibilita a inoculação do mosto com leveduras selecionadas em plena atividade, as quais dominam rapidamente as selvagens (AQUARONE et al., 2001).

A sulfitação apresenta algumas inconveniências quando empregada em doses elevadas. O primeiro inconveniente é retardar ou impedir a fermentação malolática. Outro inconveniente é ser tido como precursor do gosto de sulfeto de hidrogênio, de mercaptana, nos vinhos novos, que permanecem muito tempo sobre suas borras (AQUARONE et al., 2001).

A chaptalização foi realizada de acordo com Aquarone et al (2001), na qual adicionou-se 17g de açúcar por litro para aumentar 1°GL. Esse cálculo é válido quando a vinificação é efetuada à baixa temperatura, entretanto, numa vinificação em tinto geralmente a temperatura é mais elevada, ocasionando desta forma um rendimento menor.

Uma chaptalização moderna, que permite elevar o teor alcoólico de 1° a 1,5°GL, confere ao vinho uma melhoria de qualidade, aumentando seu corpo e tornando-o mais “redondo” ao paladar (PEYNAUD, 1971). A adição de sacarose foi realizada com uma concentração total de 507 g/L para justificar a não inibição por substrato (sacarose).

Terminada a preparação do mosto, iniciou-se a preparação para fermentação. Em um béquer de 3 L foi adicionado o fermento S-04 (*Saccharomyces cerevisiae*) de alta fermentação

como agente fermentador. Optou-se por utilizar seis erlenmeyers, um de 1 L e cinco de 250 mL sobre o qual foi distribuído o mosto (processo operado em reator de batelada agitado). Em um intervalo de tempo de 2 dias (estudo cinético) mediu-se o grau brix, a temperatura e a concentração de álcool.

Durante o processo da fermentação alcoólica do fermentado de morango foram obtidos dados referentes às concentrações de substrato (sacarose) e produto (etanol) em intervalos de 2 dias, controle feito durante 8 dias e posteriormente foi deixado o fermentado durante mais 22 dias de processo, em um reator batelada na temperatura ambiente (28 ± 2 °C). A fermentação foi encerrada quando o grau brix estava próximo de 8 (aproximadamente 82,5 g/L de açúcar residual), para se obter um fermentado de fruta do tipo suave.

A determinação da acidez total foi realizada pelo método de titulação volumétrica. Utilizando-se de uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M e, como indicador, a solução alcoólica de fenolftaleína a 1%. O procedimento para análise de sacarose residual (g/L) foi realizado utilizando-se o refratômetro portátil “RTA 50”, que mede o grau brix, na faixa de temperatura entre 10°C e 30°C. No cálculo da concentração de sacarose (g/L), foi utilizada a Equação 1, que apresenta a correlação entre o grau brix e a concentração de sacarose.

$$\text{Concentração de sacarose } \left(\frac{g}{L}\right) = \text{grau brix} * 10,13 + 1,445 \quad (1)$$

O pH foi determinado através de um pHmetro digital MARTE MB 10. A determinação da concentração de etanol (% de etanol em volume, a 20 °C) no fermentado foi realizada utilizando-se a Equação 2.

$$E = \frac{(Bi - Bf) * 4}{7,4} \quad (2)$$

Bi = grau brix inicial

Bf = grau brix final

Foi determinada a concentração de microrganismos (g célula seca/L) por gravimetria. Utilizou-se papel filtro de 0,45 µm, previamente seco em estufa a 60 °C por 24 h. Retirava-se 20 mL da amostra do mosto em fermentação e procedia-se à filtração. O papel de filtro com os sólidos retidos era novamente colocado na estufa, nas mesmas condições da secagem apenas do papel de filtro. Para o cálculo da concentração de leveduras foi feita a diferença entre os dois pesos divididos pelo volume da amostra.

Os parâmetros característicos do processo fermentativo são: o fator de conversão de substrato em produto, produtividade e a eficiência do processo; calculados conforme as Equações 3, 4 e 5.

Fator de Conversão de substrato em produto ($Y_{P/S}$) (HISS, 2001):

$$Y_{P/S} = \frac{(P_m - P_0)}{(S_0 - S_m)} \quad (3)$$

No qual,

P_m = massa de etanol final

P_0 = massa de etanol inicial

S_m = massa de substrato final

S_0 = massa de substrato inicial

Eficiência do processo fermentativo (PAVLAK *et al.*, 2011):

$$E = \left(\frac{Y_{P/S}}{0,511} \right) * 100 \quad (4)$$

No qual,

E = eficiência do processo em %

$Y_{P/S}$ = rendimento da fermentação expresso pela quantidade de etanol formado por unidade de açúcar consumido.

Produtividade da fermentação (HISS, 2001):

$$P_p = \frac{(P_m - P_0)}{t_f} \quad (5)$$

No qual,

P_p = produtividade do produto

P_m = quantidade máxima de produto no final da fermentação

P_0 = quantidade inicial de produtos

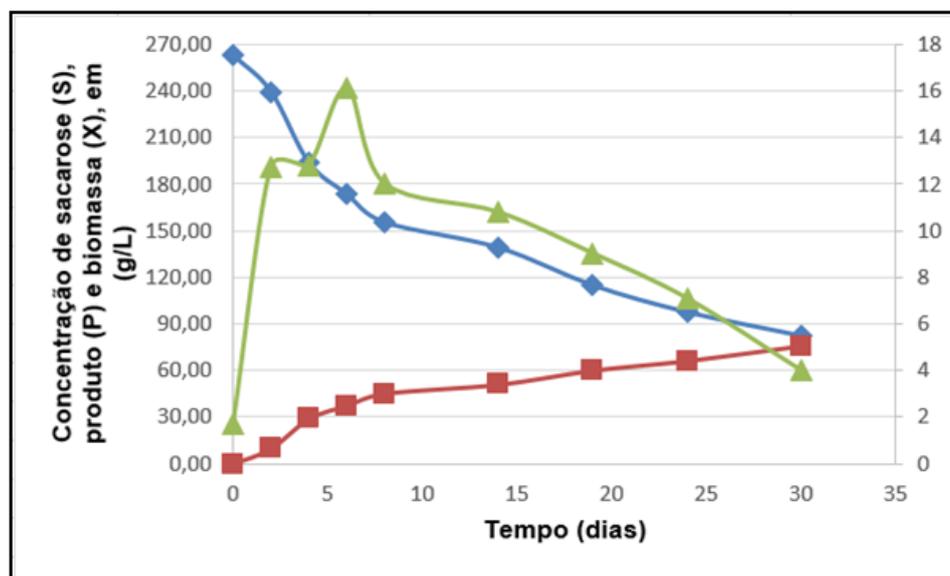
t_f = tempo total de fermentação

A Equação 5 é baseada no instante em que P apresenta valor máximo, mostrando que a produtividade representa a velocidade média de crescimento no tempo final da fermentação, t_f .

3. DESENVOLVIMENTO

A cinética da produção apresenta os perfis de decaimento de substrato (S), crescimento da produção de etanol (P) e concentração de levedura (X), todos em g/L, em função do tempo de fermentação (Figura 2). Analisando-se os resultados obtidos, verifica-se que com o passar do tempo a concentração de sacarose (S) começou a decrescer pela ação dos microrganismos, observando-se um decaimento acentuado durante os 8 primeiros dias e mais lento posteriormente, devido à presença de maiores concentrações de etanol.

FIGURA 2 – CINÉTICA FERMENTATIVA DA PRODUÇÃO DE FERMENTADO DE MORANGO: CONCENTRAÇÃO DE AÇÚCAR (◆ S), CONCENTRAÇÃO DE ETANOL (■ P) E CONCENTRAÇÃO DE LEVEDURA (▲ X) (EXPRESSOS EM G/L).



FONTE: AUTOR

Ao final de 30 dias, obteve-se uma concentração de etanol próxima de 80 g/L, resultando em um fermentado com aproximadamente 10% de etanol em volume, a 20 °C. A utilização de leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) em uma concentração de 1,65 g/L mostrou-se adequada para obtenção de teores alcoólicos dentro dos padrões exigidos para uma fermentação alcoólica a um prazo mais longo de fermentação. Silva (1998) verificou que as concentrações ideais de leveduras, objetivando a produção de etanol e minimizando sua utilização para o crescimento celular, estão situadas em torno de 20 g de levedura para cada L de mosto para uma fermentação rápida.

Com base no monitoramento cinético, a produção de etanol foi observada durante 720 h de fermentação. A partir dos resultados, pode-se verificar o rendimento, a eficiência e a produtividade da fermentação, conforme Tabela 1.

TABELA 1 – PARÂMETROS FERMENTATIVOS OBTIDOS NA PRODUÇÃO DE FERMENTADO DE MORANGO.

	Rendimento (g _{etanol} /g _{glicose})	Eficiência (%)	Produtividade (g/L.h)
Fermentado de morango	0,4209	82,38	0,1336

O fator de rendimento ($Y_{p/S}$) para o fermentado de morango foi de 0,4209; e a eficiência que corresponde à conversão foi de 82,38 % dos açúcares totais presentes no meio. Para efeito comparativo, obteve-se na literatura que o rendimento de etanol, em relação ao substrato consumido, na prática, situa entre os valores de 0,465 e 0,485 g_{etanol}/g_{glicose} (GOÉS e ZANGIROLAMI, 2005). Assim foi possível verificar que o rendimento de etanol está próximo dos valores encontrados na literatura. Verificou-se que para a produtividade, o valor encontrado foi baixo, mais isso é explicado pelo longo tempo de fermentação do fermentado de morango que foi de 720 h.

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises físico-químicas do fermentado produzido do fruto de morango.

TABELA 2. DADOS REFERENTES AO FERMENTADO (VINHO) DE MORANGO.

Tempo (dias)	° Brix	pH	Acidez total (g/L)	Álcool (%v/v)
0	25,8	3,41	3,04	0
2	23,5	3,27	3,67	1,24
4	19,0	3,37	3,88	3,67
6	17,0	3,36	3,77	4,75
8	15,2	3,39	4,09	5,73
14	13,6	3,42	4,17	6,47
19	11,2	3,38	4,31	7,62
24	9,5	3,45	4,42	8,41
30	8,0	3,51	4,50	9,62

Já é consenso que os fermentados de frutas devem ser do tipo suave, sendo apenas bem apreciado o vinho seco de uva.

O fermentado de morango avaliado neste trabalho é do tipo suave, por possuir teores de açúcares residuais acima de 20 g/L, o que determina a legislação brasileira (BRASIL, 1997). Quanto ao teor de álcool etílico (9,62%), expresso em % de etanol em volume a 20 °C, verifica-se que o fermentado produzido está dentro do que estabelece a legislação brasileira sobre bebidas, ou seja, do Artigo 72 da Seção 2 do Decreto nº 2.314, de 4 de setembro de 1997 (BRASIL, 1997).

Verifica-se que o pH oscilou de 3,41 no mosto para 3,51 no fermentado, sendo o aumento de acidez total no fermentado em relação ao início da fermentação de quatro vezes, o que mostra que não houve excesso de produção de ácido. A produção alta de acidez total confere um gosto desagradável de vinagre ao produto.

A acidez total do vinho deve estar na faixa de 3,3 a 7,8 g/L (RIZZON; ZANUZ; MANFREDINI, 1994). Observando-se a Tabela 2, verifica-se que o fermentado do fruto de morango apresenta concentração de 4,5 g/L. O pH de 3,51 confere ao fermentado de morango maior resistência às contaminações por microrganismos (HASHIZUME, 2001).

TABELA 3. COMPARAÇÃO DO FERMENTADO (VINHO) DE MORANGO COM OUTROS FERMENTADOS DA LITERATURA.

Fermentado	pH	Acidez total (g/L)	Grau Brix	Álcool (% v/v)	Odor Assimilado	Referências
Morango deste trabalho	3,51	4,5	8,0	9,62	Morango	(CORAZZA; RODRIGUEZ; NOZAKI, 2001)
Laranja	3,3	8,1	8,0	10,6	Laranja	(GARRUTI, 2001)
Caju(1)	3,6	6,0	5,5	8,6	Caju	(SILVA, 1998)
Caju(2)	3,2	3,3	4,0	11,8	Caju	(DIAS; SCHWAN; LIMA, 2003)
Cajá	3,5	2,0	0,0	12,0	Cajá	(Embrapa, 2013)
Uva (vinho branco)	3,3	4,1	2,0	12,2	Uva	(Embrapa, 2013)
Uva (vinho tinto)	3,6	4,4	3,4	12,0	Uva	(Embrapa, 2013)

Comparando-se os fermentados de frutas de caju, laranja, cajá e os vinhos branco e tinto, verifica-se que (Tabela 3) o pH e a concentração de etanol nos fermentados são relativamente próximos, estando apenas o fermentado de caju(1), que é a média de 6 amostras em diferentes tratamentos de temperatura (18 e 30 °C) e teor de SO₂ livre (0, 50, 100 e 200 ppm), com concentração de etanol abaixo de 10%. Quanto ao grau Brix remanescente, o fermentado de morango deste trabalho foi em torno de 8,0, o mesmo grau Brix do fermentado de laranja que apresenta uma concentração final de 8,0 e o de cajá de 0,0 (fermentado de cajá do tipo seco). Os valores dos fermentados de caju (2), vinho branco e vinho tinto estão expressos em açúcares redutores (g/L), apresentando concentrações inferiores a 5,5 g/L, valor máximo estabelecido pela legislação brasileira para vinhos secos. A acidez total do vinho branco (4,1 g/L) e vinho tinto (4,4 g/L) estão bem próximas da concentração do fermentado de morango deste trabalho (4,5 g/L). Segundo a Embrapa, Uva e Vinho (2000) as baixas concentrações de acidez total nos vinhos branco e tinto dão características de vinhos macios, com mais estrutura e aromas mais complexos. Comparando-se o fermentado de morango deste trabalho com os vinhos branco e tinto, observou-se valores físico-químicos analisados semelhantes.

A fermentação ocorre satisfatoriamente até o ponto em que as leveduras não conseguem fermentar os açúcares disponíveis por falta de nutrientes, principalmente vitaminas do complexo B, segundo Carvalho; Canilha; Silva (2007); e pelo excesso de álcool no meio, estabilizando em um brix médio de 8, indicando que o vinho resultante será adocicado.

O vinho obtido de morango apresentou resultados satisfatórios, pois aparenta uma bebida leve com aroma característico de morango e cor típica (Figura 3).

FIGURA 3. PRODUTO OBTIDO NA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA DO MORANGO.



FONTES: AUTOR

4. CONCLUSÃO

As análises físico-químicas mostraram que o fermentado de morango do tipo suave apresenta qualidades comparáveis a outros fermentados de frutas, como o de laranja (CORAZZA; RODRIGUEZ; NOZAKI, 2001), de cajá (DIAS; SCHWAN; LIMA, 2003), de caju (SILVA, 1998; GARRUTI, 2001) e dos vinhos de uva (EMBRAPA, 2013).

A metodologia para a produção de vinhos artesanais de uva é satisfatoriamente aplicada ao morango, utilizando as leveduras comerciais de alta fermentação S04 (*Saccharomyces cerevisiae*), originando um produto final de boa qualidade. Devido à simplicidade do processo,

a fermentação alcoólica do morango é uma prática viável aos pequenos produtores, visando manufaturar o morango e, conseqüentemente, oportunizar uma nova fonte de renda. A otimização do processo de fabricação está sendo desenvolvida para a obtenção de um grau alcoólico maior, a fim de classificar o fermentado como vinho de fruta.

REFERÊNCIAS

ANTUNES, L.E.C.; DUARTE FILHO, J.D.; CALEGARIO, F.F.; COSTA, H.; REISSER JUNIOR, C. **Produção integrada de morango (PIMo) no Brasil**. In: MORANGO: CONQUISTANDO NOVAS FRONTEIRAS. Informe Agropecuário: Belo Horizonte, v.28, n.236, 2007. p.34-39.

AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A. **Biotecnologia industrial**. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, vol.4, 2001.p.8-68.

ASSAR, R; VARGAS, F. A; SHERMAN, D. J. Reconciling competing models: a case study of wine fermentation kinetics. **Algebraic and numeric biology**, v. 1, p. 68-83, nov. 2010. Disponível em: <http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/54/12/15/PDF/easychair_fermentation.pdf>. Acesso em: 19 de mar. 2013.

BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E. **Biotecnologia Industrial. Processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, vol.1, 2001. Cap. 9, p. 249-252.

BRASIL (Leis e Decretos) – Decreto Federal nº. 73.267 de 6 de dezembro de 1973. **Complementação dos padrões de identidade e qualidade – regulamentação geral de bebidas**. Diário Oficial da União, Brasília, 19 de setembro de 1974. Seção I – Parte I, Suplemento ao nº. 181, p.70-72. Disponível em: <http://www6.senado.gov.br/legislacao/ListaNormas.action?numero=73267&tipo_norma=DEC&data=19731206&link=s>. Acesso em: 24 fev. 2013.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Decreto nº 2.314 de 04 de setembro de 1997. Disponível em: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/legislacao/Decretos/Ant2001/Ant1999/Dec231497.htm>>. Acesso em: 24 fev. 2013.

CARVALHO, G.B.M.; ROSSI, A.A.; SILVA, J.B.A. Elementos biotecnológicos fundamentais no processo cervejeiro: 2º parte – a fermentação. **Revista Analytica**, n.26, p. 46-54, 2007.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; SILVA, J. B. A. Cinética da fermentação e balanço de massa da produção de cachaça artesanal. **Brazilian Journal of food technology**, VII BMCFB, dez 2008.

CORAZZA, M. L.; RODRIGUEZ, D. G.; NOZAKI, J. Preparação e caracterização do vinho de laranja. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 449-452, 2001.

COSTA, A. G. F.; OLIVEIRA, C. S.; LOPES, F. L.G.; SANTANA, J. C. C.; SOUZA, R. R. **Anais do XIV Simpósio Nacional de Fermentações**, Florianópolis, 2003.

CROCOMO, O. J.; GUTIERREZ, L. E. Caminhos metabólicos. Em: BORZANI, W; SCHMIDELL, W; LIMA, U. A; AQUARONE, E. **Fundamentos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. cap. 6, p. 177-196, vol. 1.

- DIAS, D. R.; SCHWAN, R. F.; LIMA, L. C. O. Metodologia para elaboração de fermentado de cajá (*Spondias mombin* L). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 3, p. 342-350, Campinas, 2003.
- EMBRAPA UVA E VINHO; Comunicado Técnico. Avaliação Nacional de Vinhos- Safra 2000: **Características sensoriais e físico-químicas dos vinhos**, 2000. Disponível em: <<http://www.cnpv.embrapa.br/publica/ano.html#a2000>>. Acesso em : 25 fev. 2013.
- GARRUTI, D.S. **Composição de voláteis e qualidade de aroma do vinho de caju**. Campinas, 2001. 218p. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).
- GÓES, F. J.; ZANGIROLAMI, T. C. **Otimização das condições de fermentação para a produção de vinho proveniente da uva variedade “Itália”**. Brazilian Journal of Food Technology, março, 2005. Disponível em: <http://www.ital.sp.gov.br/bj/bj_old/brazilianjournal/ed_especial/04.pdf>. Acesso em: 26 de fev. 2013.
- HASHIZUME, T. **Biotecnologia na produção de alimentos**; Aquarone, E.; Borzani, W.; Schmidell, W.; Lima, U. A., eds.; Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 2001, cap. 2.
- HASHIZUME, T.; **Manual prático da fabricação de vinhos de frutas**. ITAL-Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas-SP, 1991; p 3.
- HISS, H. **Cinética de processos fermentativos**. Em: SCHMIDELL, W. LIMA, U. A. AQUARONE, E.; BORZANI, W. Engenharia Bioquímica. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. cap. 6, p. 93-122, vol. 2.
- LEA, A.G.H.; PIGGOTT, J.R. **Fermented beverage production**. Editora Blackie Academic Professional, 1ª edição, United Kingdom 1995.
- LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. Produção de etanol. Em: LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. cap. 1, p. 1-43, vol. 3.
- LUENGO R. F. A.; PARMAGNANI, R. M.; PARENTE M. R.; LIMA M.F.B.F. **Tabela de composição nutricional das hortaliças**. Brasília: EMBRAPA Hortaliças. Brasília 2000. 4 p.
- MELO, J. R.M. **Estudo cinético e caracterização da fermentação alcoólica de uvas dos cultivares niágara** – Telêmaco Borba, PR , 2011.
- PAVLAK, M. C. M.; ABREU-LIMA, T. L.; CARREIRO, S. C.; PAULILLO, S. C. L. Estudo da fermentação do hidrolisado de batata-doce utilizando diferentes linhagens de *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**. 2011, vol.34, n.1, pp. 82-86. ISSN 0100-4042. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v34n1/v34n1a16.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2013.
- PEYNAUD, E. **Connaissanceet travail du vin**. Dunod-Paris, p,357, 1971.
- PLANALTO. **Lei nº 7.678, de 8 de Novembro de 1988**. Disponível em:< http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/1980-1988/L7678.htm>. Acesso em 20 de mar. 2013.
- RIZZON, L. A.; MANFROI, L. Sistema de Produção de vinho tinto. **Embrapa Uva e Vinho**: Dezembro, 2006. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Vinho/SistemaProducaoVinhoTinto/fermentacao.htm>>. Acesso em: 20 de mar. 2013.

RIZZON, L. A.; ZANUZ, M. C.; MANFREDINI, S.; **Como elaborar vinho de qualidade na pequena propriedade**, 3ª ed., Embrapa: Bento Gonçalves, 1994.

ROCHA, D.A.; ABREU, C.M.P.; CORRÊA, A.D.; SANTOS, C.D.; FONSECA, E.W.N. DA. Análise comparativa de nutrientes em morangos de diferentes cultivares da região de Lavras-MG. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.30, n.4, Jaboticabal, 2008.

SILVA, F.L.H. **Modelagem, simulação e controle de fermentação alcoólica contínua extrativa**. Campinas 1998, 162p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

VAZ, R. S.; PRADO, M. R. M.; CARVALHO, F. Biotecnologia na indústria farmacêutica. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento [online]**. Ano X, nº 37, p.36-39, 2007/2008. ISSN 1414-6347. Disponível em: <http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio37/bio_37_7b.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2013.

VENDRUSCOLO, J. L. S.; VENDRUSCOLO, C. T. **Sistema de produção do morango**. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/Fontes_HTML/Morango/SistemaProducaoMorango/cap14.htm>. Acesso em: 15 mar. 2013.

REFORMADORES DE METANOL ACOPLADOS A CÉLULAS A COMBUSTÍVEL: UMA BREVE DISCUSSÃO

Raphael Menechini Neto¹; Giane Gonçalves Lenzi²; Tatiane Caroline Ferrari³; Onelia Aparecida Andreo dos Santos⁴; Regina Maria Matos Jorge⁵; Luiz Mario de Matos Jorge⁶

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Engenharia das Reações Químicas e Biotecnologia

RESUMO

A demanda por energia elétrica é crescente e fontes alternativas renováveis e de baixo custo são desejáveis. Neste sentido, as células a combustível são uma alternativa interessante para a geração de energia elétrica, pois utilizam hidrogênio como combustível e possuem alta eficiência na conversão de energia química em energia elétrica ultrapassando 40%, muito acima dos 20% de eficiência dos métodos convencionais de geração. Aliado a isso, as células a combustível apresentam grande flexibilidade quanto ao seu tamanho (1W a 10MW) e também quanto a sua temperatura de operação (20°C a 1000°C), porém essa tecnologia esbarra na necessidade de transporte e armazenamento do seu hidrogênio. No entanto, o hidrogênio pode ser produzido a partir da reação de reforma a vapor de diversos combustíveis renováveis como o biometanol e o bioetanol, entre outros. A utilização do processo de reforma a vapor para a produção de hidrogênio é muito interessante, pois torna possível a obtenção de uma corrente rica em hidrogênio no local onde o mesmo será consumido. A principal vantagem se deve ao fato de que o transporte de combustíveis líquidos é mais fácil do que o transporte de combustível gasoso, apresentando, algumas vezes, uma estrutura já consolidada. Os principais desafios da reforma a vapor é a obtenção de catalisadores que apresentem alta atividade e seletividade em temperaturas baixas e moderadas (250 a 400°C). Um reator de reforma a vapor de metanol tem que ser capaz de fornecer hidrogênio a uma célula a combustível a fim de que possa ser gerada energia elétrica.

Palavras-chave: hidrogênio; célula a combustível; reforma a vapor.

- 1 Doutorando em Engenharia Química no Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: <menechini@gmail.com>.
- 2 Doutora em Engenharia Química e professora do Departamento de Engenharia Química da UTFPR – Campus Ponta Grossa – e-mail: <gianegoncalves@hotmail.com>.
- 3 Mestranda em Engenharia Química no Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: <taticferrari@gmail.com>.
- 4 Doutora em Engenharia Química e docente do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: <onelia@deq.uem.br>.
- 5 Doutora em Engenharia Química e docente do Departamento de Engenharia Química da UFPR – e-mail: <reginacspr@yahoo.com.br>.
- 6 Doutor em Engenharia Química e docente do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: <lmmj@deq.uem.br>.

ABSTRACT

Demand for electricity is growing and renewable and low-cost alternative energy sources are desirable. On this fuel cells are interesting for electric power generation alternative as it uses hydrogen as fuel and have high efficiency in converting chemical energy into electrical energy exceeding 40%, well above the 20% efficiency of conventional generation methods. In addition to that fuel cells have great flexibility to its size (1W to 10MW) as well as its operating temperature (20°C to 1000°C), but this technology comes up against the necessity of transport and store your hydrogen. However, hydrogen can be produced from the steam reforming reaction of various renewable fuels such as bio-methanol and bio-ethanol among others. The use of steam reforming for hydrogen production process is very interesting because it makes it possible to obtain a hydrogen rich stream at the place where it will be consumed. The main advantage is due to the fact that the transport of liquid fuels is easier than carrying gaseous fuel and sometimes longer presents a consolidated structure. The main challenges of steam reforming is to obtain catalysts that exhibit high activity and selectivity at low and moderate (250 to 400°C) temperatures. A reactor steam reforming of methanol has to be able to supply hydrogen to a fuel cell so that electrical energy can be generated.

Keywords: hydrogen; fuel cell; steam reforming.

1. INTRODUÇÃO

Diante da flutuação dos preços internacionais do petróleo, devido a vários problemas políticos e econômicos das grandes nações produtoras, e diante do esgotamento das reservas e as mudanças climáticas ocasionadas pela queima dos mesmos, pesquisas em combustíveis e fontes de energia alternativas limpas vêm crescendo em ritmo acelerado.

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante no universo e por sua grande capacidade de armazenar energia vem se mostrando como uma promissora fonte de energia, pois é o principal combustível de células combustíveis, porém a sua produção, transporte e armazenagem são fatores que aumentam os custos, o que dificulta a difusão desta tecnologia. Uma alternativa para o armazenamento do hidrogênio é utilizar um combustível líquido rico em hidrogênio e que o mesmo seja de fácil obtenção. Nesse sentido, o metanol vem se configurando como uma alternativa atraente, pois a reação de reforma a vapor do metanol ocorre a baixas temperaturas.

A maior parte do hidrogênio produzido no mundo em escala industrial é pelo processo de reforma. Por exemplo, o metanol, álcool simples, é um combustível líquido que tem se demonstrado bem-sucedido na substituição da gasolina e do diesel. Possui uma alta concentração de hidrogênio (4 átomos de hidrogênio para cada átomo de carbono), além de que pode ser considerado um combustível renovável, pois pode ser obtido a partir de fontes não fósseis; lixo municipal, rejeitos industriais, biomassa e dióxido de carbono (PALO et al., 2007; XUAN et al., 2009).

A reação de reforma a vapor de metanol é muito conveniente, pois pode ocorrer em temperaturas relativamente baixas, quando comparada a outros processos de reforma, e pode ser realizada a pressão atmosférica, o que viabiliza a sua utilização como fonte de hidrogênio para células a combustível (PATEL; PANT, 2007; PALO et al., 2007).

A reação de reforma a vapor de metanol vem sendo amplamente discutida e estudada mundo a fora. A reforma a vapor de metanol tem como principal componente do catalisador o óxido de cobre (CuO); contudo, para uma melhor atividade e seletividade, óxido de zinco (ZnO) e alumina (Al₂O₃) são adicionados (JONES; NEAL; HAGELIN-WEAVER, 2008). Devido ao fato do principal catalisador para a reforma a vapor de metanol não utilizar metais nobres, torna-se um excelente catalisador para a obtenção do hidrogênio, via reforma a vapor do metanol (CELIK et al., 2013; KHZOUZ et al., 2012; LO; WONG, 2011a, 2011b; MONTESANO; CHADWICK, 2012).

A utilização de células a combustível para a geração distribuída de energia elétrica, geração junto ou próxima à unidade consumidora, necessita autonomia quanto ao tipo de combustível a ser utilizado. Esse sistema deverá ser autônomo, produzindo o hidrogênio no mesmo local de consumo.

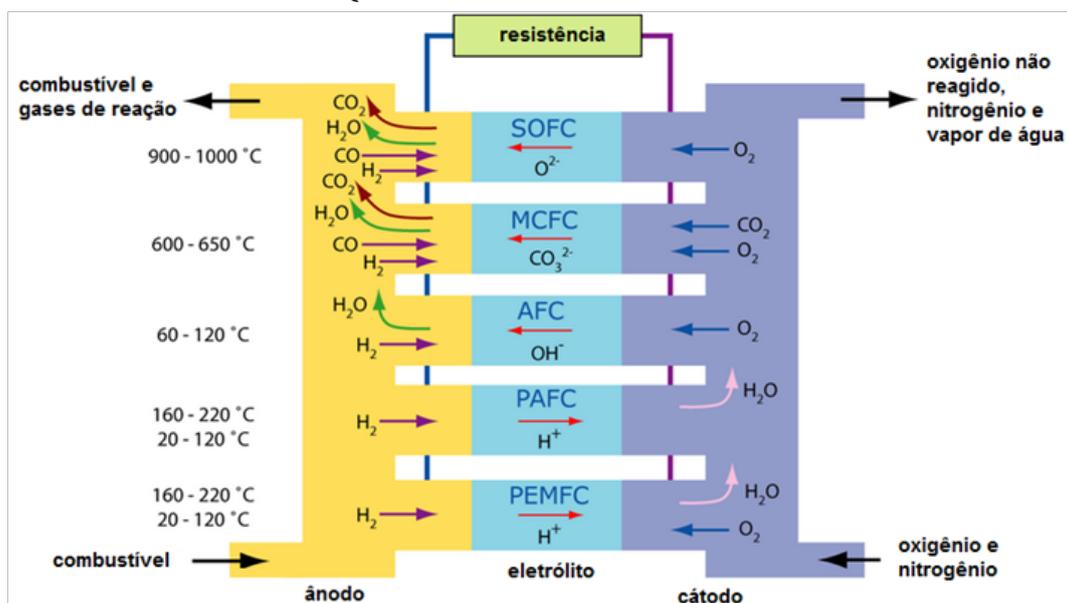
Uma célula a combustível é uma célula eletroquímica em que um combustível e um oxidante são consumidos e uma corrente de elétrons, energia elétrica, flui entre o anodo e o catodo, conforme a Figura 1. A conversão direta da energia química em energia elétrica possui alta eficiência na conversão da energia química do combustível em energia elétrica. Por evitar os passos intermediários, como produção de calor e trabalho mecânico da maioria dos métodos típicos de geração de energia elétrica, as células a combustível não possuem limitações termodinâmicas como os motores a combustão (BARLOW, 1999; WU; PAI, 2009).

O sistema reator-célula a combustível, que basicamente constitui uma célula a combustível autônoma, é de grande interesse estratégico para as empresas e governos, pois economiza investimentos em transmissão e reduz as perdas neste sistema, melhorando a estabilidade no fornecimento de energia elétrica.

2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são classificadas de acordo com a escolha do eletrólito e combustível que determinam o eletrodo, reação e o tipo de íon transportado através do eletrólito (Figura 1); também podemos classificá-las em função do eletrólito que utilizam ou segundo a sua temperatura de operação.

FIGURA 1 - ESQUEMA DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL.



FONTE: XXX

As células a combustível de ácido fosfórico são também conhecidas como PAFC (do inglês – phosphoric acid fuel cell). O eletrólito é o ácido fosfórico concentrado (90-100% m/m). Essas células operam a temperaturas entre 160 à 220°C. Comparadas com outros tipos de células, as células a combustível de ácido fosfórico são as que se encontram em estado mais avançado de desenvolvimento. Do lado oposto das células a combustível de ácido fosfórico, encontram-se as células a combustível alcalinas, ou AFC (*alkaline fuel cell*). Elas utilizam como eletrólito uma solução concentrada de KOH (30-50% m/m) e operam a temperaturas próximas a 80°C. No estado atual de desenvolvimento são as células a combustível que apresentam os melhores desempenhos. Porém, sofrem contaminação pelo CO₂ atmosférico, que reage com o eletrólito formando carbonato. (VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002)

Importante salientar que o eletrólito de uma célula a combustível nem sempre é uma solução eletrolítica, podendo também ser uma membrana condutora iônica. Esse é o caso das denominadas células a combustível de eletrólito polimérico sólido, também denominadas PEFC (polymer electrolyte fuel cell) ou PEMFC (polymer membrane fuel cell), que geralmente operam a temperaturas entre 85 – 105°C (Figura 2.3). Os três tipos de células a combustível descritos pertencem ao grupo das células de baixa temperatura (Figura 2.2). (VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002)

Outras células operam a temperaturas elevadas na faixa de 650 a 1000°C, as denominadas células a combustível de óxido sólido, SOFC (solid oxide fuel cell), em que o eletrólito é um óxido condutor de íons. O material utilizado usualmente é zircônia (ZrO₂), ou um óxido misto contendo 90% de ZrO₂ e 10% de Y₂O₃ (íttria). As SOFC operam em temperaturas da ordem de 800 à 1000°C. As células a combustível de carbonatos fundidos, ou MCFC (molten carbonate fuel cell), operam na faixa de temperatura de 600 à 800°C, o eletrólito nesse caso é uma mistura de carbonatos de sódio, de lítio e potássio (VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002)

3. GERAÇÃO ELÉTRICA POR CÉLULA A COMBUSTÍVEL

As células a combustível de membranas poliméricas (PEM) são alternativas para a produção de energia elétrica, pois são células a combustível que não necessitam de altas temperaturas para a operação e por não utilizarem como eletrólito materiais corrosivos podem ser operadas com relativa facilidade, tornando-se ideais para sistemas de geração de energia elétrica de prédios comerciais, governamentais e em residências de médio e grande porte. Essa geração de energia elétrica tem como objetivo o fornecimento elétrico ou a manutenção do mesmo em eventos de queda da rede de distribuição.

Usualmente esse sistema de geração de energia elétrica junto à fonte consumidora recebe o nome de sistema de geração de energia elétrica distribuída. Esses sistemas de geração podem ser integrados à rede de distribuição (em inglês – on grid) ou operam de forma isolada (off grid). Uma vez que esses sistemas estejam interligados à rede de distribuição, fornecem maior segurança ao sistema, pois as unidades de geração estão distribuídas entre as unidades consumidoras, não sendo necessários longos cabos e complexo sistema de distribuição, o que reduz a probabilidade de interrupção de fornecimento.

As células do tipo PEM possuem uma excelente densidade de produção representadas por W/cm², além de poder variar a produção de energia elétrica de forma rápida e eficiente a fim de atender um aumento repentino de demanda (ANDÚJAR; SEGURA, 2009). As aplicações desse modelo de célula a combustível vão desde locomotivas até pequenos eletro portáteis.

No entanto, a principal desvantagem desse modelo de célula a combustível é a sensibilidade à presença de impurezas no hidrogênio, não sendo tolerante a mais de 50ppm de monóxido de carbono (CHOUDHARY; GOODMAN, 2002; NARUSAWA et al., 2003).

4. METANOL

O metanol, também conhecido como álcool metílico ou álcool de madeira é uma substância química com a fórmula CH_3OH (frequentemente abreviado como MeOH). É o álcool mais simples, é um líquido leve (à temperatura ambiente), volátil, incolor, inflamável e com odor distinto, mas levemente doce e de caráter polar.

Sendo um dos álcoois mais simples encontrados, é produzido naturalmente pelo metabolismo anaeróbico de uma grande variedade de bactérias, sendo comum em qualquer lugar do planeta. Como resultado da atividade dessas bactérias, existe uma pequena fração de vapor de metanol na atmosfera. Ao longo de vários dias, o metanol presente na atmosfera é oxidado, com a ajuda da luz solar, para dióxido de carbono e água (XUAN et al., 2009).

O metanol pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas, tornando-se a mais flexível commodity química e fonte de energia hoje disponível, além do que pode ser produzido a partir do gás de síntese, que é composto principalmente por monóxido de carbono e hidrogênio.

O gás de síntese pode ser produzido por um dos métodos mais estudados atualmente, que é o processo de gaseificação, pois utiliza qualquer material que contenha carbonos na sua composição, o que inclui biomassa de diversas origens, resíduos de madeira e agrícolas, resíduos sólidos urbanos, e uma série de outras matérias-primas (GÜLLÜ; DEMIRBAS, 2001; HUISMAN et al., 2011; LI et al., 2010; PUIG-ARNAVAT; BRUNO; CORONAS, 2010; VAN RENS et al., 2011; XUAN et al., 2009).

Diante desses fatos, o metanol tem se tornando uma fonte de energia renovável relevante, pois a sua obtenção é flexível e esse álcool é amplamente utilizado em processos químicos.

5. REFORMA A VAPOR DE METANOL

A reforma a vapor é a mais eficiente forma de produção de hidrogênio disponível, no entanto é uma reação endotérmica e necessita de uma fonte externa de calor (CHEEKATAMARLA; FINNERTY, 2006; SÁ et al., 2010). A reforma a vapor de metanol vem sendo estudada intensamente ao longo dos anos e nas últimas décadas o seu estudo tem se intensificado. Esse fato se deve ao metanol ser uma excelente fonte de hidrogênio e apresenta grandes vantagens quando comparados com o etanol e outros hidrocarbonetos; por exemplo: alta razão hidrogênio-carbono, molécula simples (sem ligações do tipo C-C), reforma a temperaturas relativamente baixas (250-350°C) e baixa quantidade de compostos de enxofre (<0,5ppm) (LINDSTROM; PETERSSON, 2001).

A produção de hidrogênio por reforma a vapor de metanol tem sido estudada com sucesso por uma grande variedade de catalisadores, que têm se mostrados ativos para a reforma a vapor de metanol. A grande maioria dos catalisadores utilizados para a reforma a vapor de metanol é a base de cobre (CHEEKATAMARLA; FINNERTY, 2006; FUKUHARA et al., 2004; LIU et al., 2002; MEN et al., 2004; OGUCHI et al., 2005).

No entanto, o foco dos pesquisadores tem sido a melhoria da atividade catalítica, na minimização da produção de CO (melhoria da seletividade) e aumento da durabilidade do catalisador. A fim de obter esses resultados, alguns pesquisadores têm estudado a utilização de promotores para os catalisadores à base de cobre a fim de melhorar a seletividade de CO. O cério tem sido largamente estudado para uma extensa variedade de reações, incluindo a reação de reforma a vapor de metanol. O estudo tem demonstrado que a adição do cério afeta o grau de dispersão do metal, bem como a atividade catalítica (LIMA DA SILVA; MÜLLER, 2011; PALO; DAGLE; HOLLADAY, 2007; PATEL; PANT, 2009; SÁ et al., 2010).

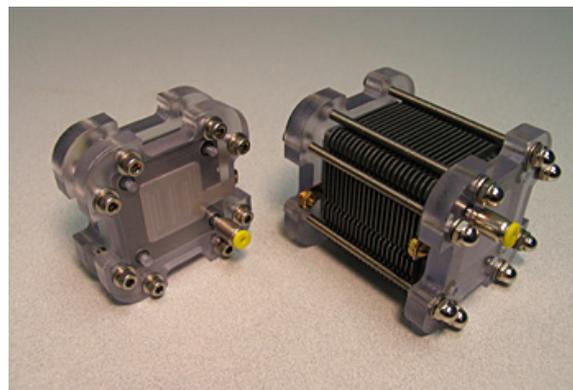
Outro promotor que tem sido estudado é a zircônia, pois aumenta a conversão e a seletividade, sendo que isso se deve ao aumento da dispersão do cobre. Outros metais têm sido estudados, como o ouro e manganês, e todos eles auxiliam na dispersão do cobre no catalisador (BREEN; ROSS, 1999; SÁ et al., 2010; VAGIA; LEMONIDOU, 2010). Os catalisadores à base de CuO/ZnO/Al₂O₃, são tradicionalmente usados para a reação de deslocamento de vapor de água à baixa temperatura e na síntese de metanol (CHOI; STENGER, 2002; CHOUDHARY; GOODMAN, 2002; FAUNGNAWAKIJ et al., 2007; LI et al., 2012; MEN et al., 2004). Os catalisadores à base de cobre mostraram particularmente uma alta atividade catalítica e alta seletividade para a reforma a vapor de metanol (LIU et al., 2002).

O fato dos catalisadores à base de cobre serem utilizados para a reforma a vapor de metanol os tornam catalisadores adequados para comporem reatores para o fornecimento de hidrogênio para células a combustível, pois este tipo de catalisador apresenta excelente relação custo benefício devido ao fato do cobre principal componente do catalisador ser um metal de custo razoável e não nobre. O desempenho de catalisadores à base de cobre aplicados à reforma a vapor de metanol é fortemente afetado pela dispersão do cobre, da área superficial específica e tamanho de partícula, e são alvos para alcançar a produção de catalisadores altamente ativos (JONES; NEAL; HAGELIN-WEAVER, 2008; SÁ et al., 2010).

6. SISTEMA DE GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA BASEADO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Para a maioria das aplicações práticas das células a combustível, unidades unitárias devem ser combinadas de forma modular em um bloco ou no tipo pilha para alcançar o nível de tensão e potência necessária para a aplicação (Figura 2).

FIGURA 2 - EXEMPLO DE EMPILHAMENTO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM EM UMA PILHA.



FONTE: XXX

FIGURA 3 - PILHA “STACK” DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM
COMERCIAL - HORIZON FUEL CELL



FONTE: XXX

Diferentes empilhamentos foram desenvolvidos (Figura 3), utilizando-se diferentes materiais para separar as células unitárias uma das outras, garantindo assim que todas funcionem e produzam a máxima corrente e potência (APPLEBY, 1996).

Além do empilhamento de unidades de células a combustível, o sistema de produção de energia elétrica baseado nesse sistema requer vários outros subsistemas e componentes. O sistema recebe o nome de balanço de planta ou BdP (do inglês – *balance of plant*). Esse sistema depende do tipo de célula a combustível que está sendo utilizado para a produção de energia elétrica, da escolha do combustível e aplicação à qual a célula será submetida (Figuras 4 a 9). (DOUGLAS, 1988; EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002; PETERS; TIMMERHAUS, 1980; STELL; CUZENS, 1999)

FIGURA 4 - PILHA DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM - PRODUZIDA PELA
BALLARD



FONTE: XXX

FIGURA 5 - SISTEMA DE GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA BASEADA NA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM - PRODUZIDA PELA BALLARD



FONTE: xxx

FIGURA 6 - PILHA DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO CARBONATO FUNDIDO



FONTE: xxx

FIGURA 7 - PLANTA DE GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA BASEADA NA TECNOLOGIA DE CARBONATO FUNDIDO (MCFC) - SAN DIEGO, CALIFÓRNIA 1997 - CORTESIA DO NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY



FONTE: xxx

FIGURA 8 - PILHA DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO -
PRODUZIDA PELA CERAMATEC



FONTE: XXX

FIGURA 9 - SISTEMA DE GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA BASEADO NA CÉLULA A
COMBUSTÍVEL DO TIPO SOFC - PRODUZIDA PELA SIEMENS WESTINGHOUSE



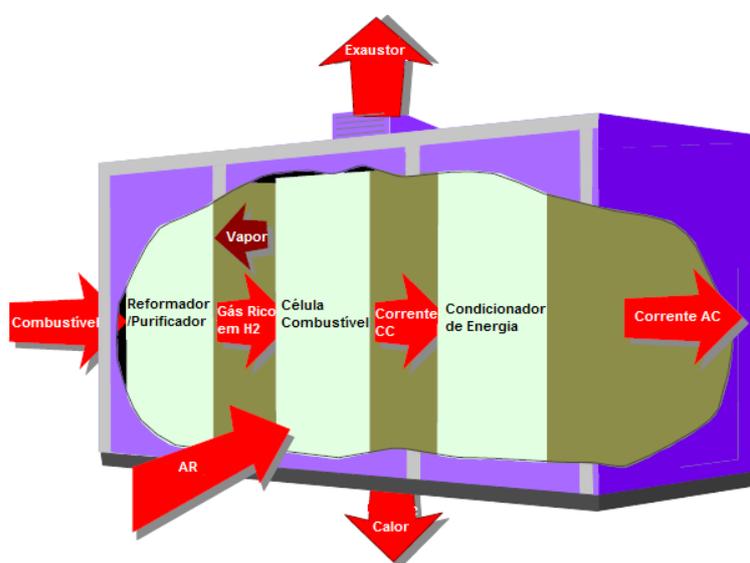
FONTE: XXX

Além disso, as condições específicas de funcionamento e os requisitos de células individuais e o projeto da pilha de célula determinam as características do BoP (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002; GRUBB, 1959). A maioria dos sistemas de geração de energia elétrica baseados em células a combustível possuem os seguintes sistemas complementares:

- Preparação do Combustível – exceto nos sistema de geração de energia elétrica que utilizam o combustível puro (como o hidrogênio puro), para alguns combustíveis é necessário a preparação desse combustível. Geralmente esse processo envolve a remoção de impurezas e condicionamento térmico do mesmo. Além disso, muitas células a combustível utilizam outros combustíveis que contêm hidrogênio e requerem algum tipo de processamento, como a reforma, na qual o combustível passa por um reator para produzir uma mistura rica em hidrogênio que será alimentada na célula a combustível.
- Suprimento de Ar – na maioria dos sistemas práticos de célula a combustível, o oxidante utilizado é o oxigênio presente no ar atmosférico, sendo necessário o fornecimento de ar ao sistema continuamente, isto inclui compressores de ar ou ventiladores e filtros de ar.

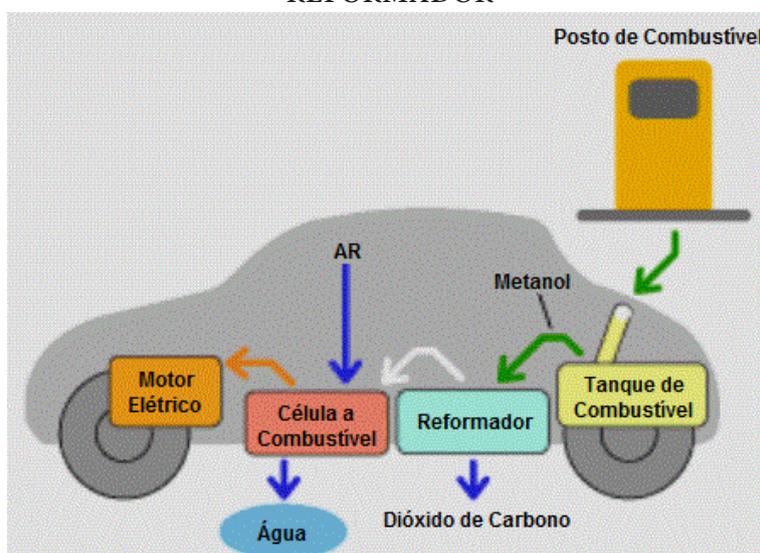
- Gerenciamento Térmico – todos os sistemas de células a combustível exigem um gerenciamento térmico cuidadoso, devido à sua temperatura de operação.
- Gerenciamento de Água – a água é necessária em algumas partes da célula a combustível, entretanto a água em geral é um produto da reação eletroquímica que ocorre. A fim de evitar o reabastecimento de água, a qual exige elevada pureza, além do combustível, é interessante um bom sistema de gerenciamento de água, que deverá ser realimentada ao sistema.
- Condicionamento de Energia Elétrica – como as células a combustível oferecem uma tensão baixa e do tipo corrente contínua (CC), esse tipo de corrente não é diretamente aplicável, em larga escala, nos dias atuais. Normalmente, é necessário um condicionamento da energia elétrica produzida pela célula a combustível, ou seja, transformar a corrente contínua em corrente alternada (CA).

FIGURA 10 - ESQUEMA DE PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA APLICADA EM DIVERSOS PRÉDIOS COMERCIAIS E GOVERNAMENTAIS



FONTE: XXX

FIGURA 11 - ESQUEMA DE CARRO MOVIDO A HIDROGÊNIO EQUIPADO COM REFORMADOR



FONTE: XXX

FIGURA 12 - CASA EQUIPADA COM CÉLULA A COMBUSTÍVEL E RESERVATÓRIO TÉRMICO (ÁGUA QUENTE)



FONTE: XXX

Um esquema do processo de produção de energia elétrica em unidades de geração ou em um carro pode ser visto nas Figuras 10 a 12. Iniciando o processo com a entrada do combustível (gás natural, hidrocarbonetos leves, metanol, etanol, entre outros) e/ou armazenamento do mesmo (no caso dos carros), em seguida o combustível é processado, e se necessário purificado, e o gás rico em hidrogênio então passa para a célula a combustível, onde é consumido produzindo energia elétrica. A conversão de energia química para energia elétrica ocorre quando o combustível passa pela célula e uma reação eletroquímica ocorre no seu interior. A energia elétrica produzida pelas células a combustível é do tipo corrente contínua (CC). Para a utilização em residências, prédios comerciais e governamentais é necessário que essa corrente elétrica seja do tipo alternada (CA), o que ocorre em uma unidade de condicionamento. No caso da utilização dessa energia elétrica em carros, pode de maneira geral ser do tipo corrente contínua.

7. CONCLUSÃO

O hidrogênio tem sido apontado como a fonte de energia renovável mais promissora devido à sua abundância e poder ser obtido de diferentes combustíveis. O grande desafio é o transporte desse combustível em condições de ser utilizado para os diferentes fins, como em células a combustível, **combustão e entre outros. O metanol é um dos combustíveis mais estudados nos últimos anos devido à** sua estrutura rica em hidrogênio (4 átomos de hidrogênio para cada átomo de carbono). Neste sentido, a reforma a vapor do metanol pode fornecer uma corrente rica em hidrogênio para a utilização em diversos processos. Diante desse fato, o acoplamento de reatores de reforma a células a combustíveis se torna possível, assim alavancando a tecnologia e fomentando a pesquisa em novos catalisadores.

8. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – Brasil e a Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná – FA – Brasil.

REFERÊNCIAS

- ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309–2322, dez. 2009.
- APPLEBY, A. J. Fuel cell technology: Status and future prospects. **Energy**, v. 21, n. 7-8, p. 521–653, jul. 1996.
- BARLOW, R. Residential Fuel Cells: Hope or Hype? **Home Power**, v. 72, p. 20–29, 1999.
- BREEN, J. P.; ROSS, J. R. . Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu–Zn–Al catalysts. **Catalysis Today**, v. 51, n. 3-4, p. 521–533, jul. 1999.
- CELIK, G. et al. Performance of Silicotungstic Acid Incorporated Mesoporous Catalyst in Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas in the Presence and Absence of CO₂. **Top Catal**, v. 56, p. 1764–1774, 2013.
- CHEEKATAMARLA, P. K.; FINNERTY, C. M. Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 160, p. 490–499, 2006.
- CHOI, Y.; STENGER, H. G. Fuel cell grade hydrogen from methanol on a commercial Cu / ZnO / Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 38, p. 259–269, 2002.
- CHOUDHARY, T. V; GOODMAN, D. W. CO-free fuel processing for fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 77, p. 65–78, 2002.
- DOUGLAS, J. M. **Conceptual Design of Chemical Process**. New York, NY: Mc. Graw-Hill In, 1988.
- EG&G TECHNICAL SERVICES, I. **Fuel Cell Handbook**. Morgantown, West Virginia: U.S. Department of Energy, 2002. p. 451
- FAUNGNAWAKIJ, K. et al. Hydrogen production from dimethyl ether steam reforming over composite catalysts of copper ferrite spinel and alumina. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, n. 1-2, p. 144–151, jun. 2007.
- FUKUHARA, C. et al. Catalytic properties of plate-type copper-based catalysts, for steam reforming of methanol, on an aluminum plate prepared by electroless plating. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1-2, p. 125–132, out. 2004.
- GRUBB, W. T. **Fuel Cell** United State United States Patent Office - US 2,913,511, , 1959.
- GÜLLÜ, D.; DEMIRBAS, A. Biomass to methanol via pyrolysis process. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 1349–1356, 2001.
- HUISMAN, G. H. et al. Cost estimation of biomass-to-fuel plants producing methanol, dimethylether or hydrogen. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. S155–S166, out. 2011.
- JONES, S. D.; NEAL, L. M.; HAGELIN-WEAVER, H. E. Steam reforming of methanol using Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle alumina. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 631–642, dez. 2008.

- KHZOUZ, M. et al. Characterization and activity test of commercial Ni/Al₂O₃, Cu/ZnO/Al₂O₃ and prepared Ni e Cu/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production from methane and methanol fuels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 3, p. 1664–1675, 2012.
- LI, J. et al. Syn-gas production from catalytic steam gasification of municipal solid wastes in a combined fixed bed reactor. **International Conference on Intelligent System Design and Engineering Application Syn-gas**, v. 2, p. 530–534, 2010.
- LI, J. et al. Hydrogen production for fuel cells via steam reforming of dimethyl ether over commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ and zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 299–305, abr. 2012.
- LIMADA SILVA, A.; MÜLLER, I. L. Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of oxygenated hydrocarbons (ethanol, glycerol, n-butanol and methanol): Thermodynamic modelling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 3, p. 2057–2075, fev. 2011.
- LINDSTROM, B.; PETTERSSON, L. J. Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 923–933, 2001.
- LIU, Y. et al. Highly active copper / ceria catalysts for steam reforming of methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 223, p. 137–145, 2002.
- LO, K.; WONG, S. A passively-fed methanol steam reformer with catalytic combustor heater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 10719–10726, 2011a.
- LO, K.; WONG, S. A novel passive feeding method for methanol steam reformers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 7500–7504, 2011b.
- MEN, Y. et al. Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂/γ-Al₂O₃ catalysts in a microchannel reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 277, n. 1-2, p. 83–90, dez. 2004.
- MONTESANO, R.; CHADWICK, D. Combined methanol and dimethyl ether synthesis from CO/H₂: Phosphorus mediated deactivation. **Catalysis Communications**, v. 29, p. 137–140, dez. 2012.
- NARUSAWA, K. et al. Deterioration in fuel cell performance resulting from hydrogen fuel containing impurities : poisoning effects by CO , CH₄ , HCHO and HCOOH. **JSAE Review**, v. 24, p. 41–46, 2003.
- OGUCHI, H. et al. Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂/ZrO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, n. 1-2, p. 69–73, mar. 2005.
- PALO, D. R.; DAGLE, R. A; HOLLADAY, J. D. Methanol steam reforming for hydrogen production. **Chemical reviews**, v. 107, n. 10, p. 3992–4021, out. 2007.
- PATEL, S.; PANT, K. K. Kinetic modeling of oxidative steam reforming of methanol over Cu/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 356, n. 2, p. 189–200, mar. 2009.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 3rd. ed. New York, NY: Mc. Graw-Hill In, 1980.
- PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 2841–2851, dez. 2010.

- SÁ, S. et al. Catalysts for methanol steam reforming — A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 43–57, 2010.
- STELL, S.; CUZENS, J. Fuel-flexible, fuel processing technology. **Fuel Cells Bulletin**, v. 2, n. 7, p. 9–12, 1999.
- VAGIA, E. C.; LEMONIDOU, A. A. Investigations on the properties of ceria–zirconia-supported Ni and Rh catalysts and their performance in acetic acid steam reforming. **Journal of Catalysis**, v. 269, n. 2, p. 388–396, 5 fev. 2010.
- VAN RENS, G. L. M. A. et al. Performance and exergy analysis of biomass-to-fuel plants producing methanol, dimethylether or hydrogen. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. S145–S154, out. 2011.
- VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15, p. 28–34, 2002.
- WU, W.; PAI, C. Modeling and Control of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell System with Alternative Fuel Sources. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 2, p. 8999–9005, 2009.
- XUAN, J. et al. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6-7, p. 1301–1313, ago. 2009.

UMA REVISÃO SOBRE A IMPORTÂNCIA DA REAÇÃO DE *WATER-GAS SHIFT* EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL AUTÔNOMAS

Tatiane Caroline Ferrari¹, Raphael Menechini Neto² Onélia Aparecida Andreo dos Santos³,
Giane Gonçalves Lenzi⁴, Mara Heloisa Olsen Escalante⁵ e Luiz Mario de Matos Jorge⁶

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Engenharia de reações químicas e biotecnologia

RESUMO

A crescente preocupação com o meio ambiente incentiva a busca por alternativas renováveis e menos poluentes em relação aos combustíveis fósseis. A utilização de células a combustível aparecem como uma solução promissora para suprir as necessidades crescentes por energia limpa e sustentável. No entanto, há ainda muito trabalho a ser feito em relação a essa tecnologia, principalmente no que diz respeito à contaminação de hidrogênio por monóxido de carbono. Há produção de hidrogênio e formação de CO na reforma de hidrocarbonetos. O CO é um veneno para o catalisador de células em concentrações superiores a 50 mg L⁻¹. Uma solução simples para este problema seria a utilização de um segundo reator para a realização da redução de emissões de CO pela reação water-gas shift (WGSR). Logo, o presente trabalho mostra a importância da WGSR na aplicação em células a combustível e quais são os esforços em pesquisas realizadas nesta área, principalmente, a contaminação do catalisador das células e o desenvolvimento de soluções para esse problema.

Palavras-chave: WGSR; hidrogênio; células a combustível.

1 Mestranda em Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <taticferrari@gmail.com>.

2 Doutorando em Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <menechini@yahoo.com.br >.

3 Mestre em Engenharia Química, doutora em Engenharia Química e professora do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: <onelia@deq.uem.br>.

4 Mestre em Engenharia Química, doutora em Engenharia Química e professora do Departamento de Engenharia Química da UTFPR – Campus Ponta Grossa – e-mail: <gianegoncalves@hotmail.com>.

5 Mestre em Engenharia Química, doutora em Engenharia Química e professora do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: <mara@deq.uem.br>.

6 Mestre em Engenharia Química, doutor em Engenharia Química e professor do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: <lmmj@deq.uem.br >.

ABSTRACT

The growing concern with the environmental encourages the search for renewable and cleaner alternative that fossil fuels. The use of fuels cells appear as a promising solution to supply increasing needs for clean and sustainable energy. However there is still work to be done in this technology, especially the contamination of hydrogen by carbon monoxide. There is hydrogen production and CO formation on hydrocarbons reforming. The CO is poison for the catalyst cell at concentrations greater than 50 mg L⁻¹. The use of a second reactor for the CO abatement by water-gas shift reaction (WGSR) is a simple solution to this problem. Therefore, the present study showed the importance of the WGSR in the application in fuel cells and as it is to effort in researches carried in this area. Specially, the contamination of catalyst cells and the development to solving this problem.

Keywords: WGSR; hydrogen; fuel cells.

1. INTRODUÇÃO

Fontes de energia são os recursos mais importantes para o desenvolvimento tanto econômico quanto social de um país. Energia e sua transformação desempenham papéis críticos em nossas vidas e afetam diretamente todos os setores da economia. Mais de 85% das nossas necessidades energéticas são satisfeitas e continuarão a ser atendidas nas próximas décadas, a partir do consumo de combustíveis fósseis. O consumo destes combustíveis ocorre principalmente por meio de processos de combustão, que são pouco eficientes, pois só são capazes de transformar cerca de 30% da energia química do combustível em energia e potência úteis (BROUWER, 2010). Isto é um grande problema quando se leva em consideração que a necessidade da segurança energética, do crescimento econômico e da proteção ambiental são os fatores condutores da política nacional energética de qualquer país no mundo (STAMBOULI, 2011), o que desperta o interesse em fontes de energias limpas e renováveis que não prejudiquem nem ao meio ambiente e nem a saúde da população.

As células a combustível vêm ganhando grande atenção como fontes alternativas para geração de energia elétrica, uma vez que elas possuem alta eficiência na conversão da energia química do combustível diretamente em energia elétrica (NEPEL et al., 2013) limpa e eficiente, usando hidrogênio ou hidrocarbonetos (fontes de hidrogênio) como combustível e produzindo água como subproduto.

Devido ao impacto ambiental mais favorável e conversão de energia mais eficiente, as células a combustível são vistas por muitos como a fonte de energia do século 21, assim como o século 19 foi conhecido como idade da máquina a vapor e o século 20 foi visto como a idade do motor de combustão interna (STAMBOULI, 2011). Entretanto, os desafios na produção e utilização do hidrogênio como combustível ainda são grandes e resultam da necessidade de obtenção de correntes puras de hidrogênio, as quais, na maioria dos processos de produção, vêm acompanhadas de quantidades significativas de monóxido de carbono. Nos últimos anos, grande atenção tem sido dada à reação *water-gas shift* (WGSR) para a remoção do CO da corrente rica em hidrogênio, gerada por reforma, para aplicação em células a combustível autônomas (GUO et al., 2009).

Células a combustível autônomas geralmente são obtidas a partir da associação de um reator de reforma a uma célula a combustível, intermediada por um sistema de eliminação do CO, que em muitos casos é um contaminante para o catalisador das células a combustível.

2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A primeira célula de combustível foi inventada em 1839 por Sir William Robert Grove (um advogado inglês que virou cientista), apesar de que nenhum uso prático foi encontrado para ela por mais um século. A General Electric Company (GE) começou a desenvolver células de combustível na década de 1950 e ganhou o contrato para a missão espacial de Gemini em 1962. Apesar de muitos avanços terem sido realizados durante as últimas décadas, muitos desafios, como a redução de custos e melhoria da durabilidade mantendo o desempenho, que aparecem como fatores limitantes para comercialização de células de combustível PEM (WANG *et al.*, 2011). As principais aplicações das células a combustível PEM ocorrem nos meios de transporte, principalmente por causa de seu baixo impacto sobre o meio ambiente. Outras aplicações incluem a distribuição/geração de energia estacionária e portátil (WANG *et al.*, 2011). Neste contexto, as células a combustível de membranas poliméricas (PEM) apresentam vantagens já que não necessitam de altas temperaturas para operação, podendo ser operadas com relativa facilidade.

Sabe-se que o hidrogênio (H₂) tem um grande potencial como fonte de energia, principalmente como combustível para aplicações em células a combustível. No entanto, a fim de que uma economia baseada em H₂ se desenvolva, algumas questões importantes em relação à produção, transporte e armazenagem desse gás precisam ser abordadas (DERMICI *et al.*, 2010). Já que o hidrogênio é um elemento químico altamente reativo, e normalmente apresenta-se no estado gasoso, necessita de altas pressões para o armazenamento e quando fora de controle se torna um potente explosivo. Uma solução seria a utilização de combustíveis líquidos como precursores de hidrogênio para a obtenção deste combustível de forma segura *in situ*. Este tipo de célula pode ser alimentada por misturas de gases ricos em hidrogênio, normalmente gerados por reforma catalítica de hidrocarbonetos, álcoois ou outros. O metanol oferece uma boa relação hidrogênio-carbono (4:1), é livre de ligações do tipo carbono-carbono e possui uma alta capacidade de produção de H₂, além de se encontrar na forma líquida e a temperatura ambiente e pressão atmosférica (HAN *et al.*, 2002; KOLB *et al.*, 2006; QI *et al.*, 2007; TESSER *et al.*, 2009; CHEIN *et al.*, 2012).

Células a combustível alimentadas diretamente com metanol são dispositivos de energia elétrica com base na eletro-oxidação deste combustível no ânodo da reação:



O metanol têm sido considerado como fonte de alimentação conveniente por apresentar algumas vantagens como alta densidade de energia e eficiência, baixo peso, aplicações para sistemas portáteis, rápido tempo de recarga e uso de um combustível líquido, de fácil manejo. No entanto alguns obstáculos importantes ainda devem ser resolvidos a fim de permitir uma comercialização viável deste tipo de célula. Destaca-se a geração de monóxido de carbono que permanece fortemente adsorvido, envenenando os sítios ativos para a oxidação de metanol (VELÁZQUEZ-PALENZUELA *et al.*, 2011).

Um dos problemas remanescentes nas células do tipo PEM está relacionado com a presença de impurezas no combustível. A maior parte destes trabalhos focam em níveis de concentração de monóxido de carbono entre 10 e 100 mg L⁻¹. Nessas concentrações foi observada perda significativa de desempenho. No entanto, já se acredita que os limites de concentração de contaminantes para CO para manter o nível de desempenho aceitável para uma célula a combustível deva ser menor que 0,2 mg L⁻¹ (BENDER *et al.*, 2013).

Para lidar com os problemas acima, vários trabalhos têm relatado o desenvolvimento de novos catalisadores tolerantes para o monóxido de carbono ou a implementação da WGS, que seria uma forma de converter o CO formado em compostos mais toleráveis pela célula, além de aumentar o rendimento de hidrogênio da reforma de hidrocarbonetos.

3. CONTAMINAÇÃO POR MONÓXIDO DE CARBONO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

O monóxido de carbono é considerado uma das impurezas mais indesejadas para a célula a combustível, por duas razões. Em primeiro lugar, é muito difícil obter uma concentração de CO de 0,2 mg L⁻¹. Esse valor é o necessário para a tornar viável a utilização do hidrogênio reformado em uma célula a combustível. Em segundo lugar, o CO diminui o desempenho da célula a combustível já que ele adsorve preferencialmente sobre o catalisador de platina (Pt), dificultando a reação de oxidação de hidrogênio (HOR). Este último fenômeno é conhecido como “envenenamento por CO”, e seus efeitos a curto prazo são bem documentados (PÉREZ *et al.*, 2014).

No entanto, há uma notável falta de informação sobre o impacto de CO na durabilidade da célula a combustível. Franco (2012) observou um decréscimo na corrosão do suporte do catalisador, um cátodo em teste a longo prazo (> 600 h), quando hidrogênio é alimentado em uma célula com um catalisador (ânodo carregado com 0,2 mg cm² de platina com uma concentração de 5 mg L⁻¹ de CO). Esses resultados destacam a importância de se estudar as sinergias entre as impurezas e materiais de degradação em células a combustível.

Apesar dos grandes avanços relacionados com a compreensão do envenenamento por CO, há pelo menos duas questões que precisam ser estudadas com maior detalhe. A primeira questão é a dinâmica envenenamento por CO, que ainda é pouco compreendida em baixas cargas de catalisador, ou seja, < 0,1 mg cm² de platina. De acordo com Gasteiger *et al.* (2004), apenas 0,05 mg de Pt cm² seriam necessárias na ausência de impurezas na corrente de alimentação do hidrogênio. Apesar disso, as células a combustíveis empregadas atualmente incorporam cargas maiores do ânodo de Pt (PÉREZ *et al.*, 2014).

Hashimasa *et al.* (2010) contribuíram para a compreensão do efeito da carga do catalisador no envenenamento pelo CO testando ânodo de Pt com cargas entre 0,05 e 0,4 mg Pt cm². Esses autores observaram uma diminuição no desempenho em cargas de catalisador mais elevadas para uma concentração de CO constante de 1 mg L⁻¹. Além disso, Angelo *et al.* (2010) utilizaram um ânodo de Pt de carga de 0,1 mg Pt cm² e as concentrações de CO de 0,2 mg L⁻¹ e 1 mg L⁻¹ para estudar o envenenamento por CO estado estacionário. Esses autores observaram uma diminuição da área eletroquimicamente ativa do ânodo após os testes. Apesar da importância da carga de catalisador no envenenamento do ânodo de platina por monóxido

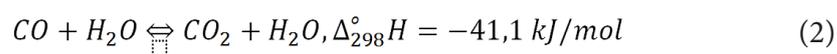
de carbono, observa-se que em grande parte dos estudos realizados nessa área foram utilizadas cargas pouco relevantes de platina ($> 0,3 \text{ mg Pt cm}^2$).

A segunda questão que deve ser estudada em maior detalhe é o efeito da taxa estequiométrica H_2 sobre o envenenamento por CO. Observa-se que na maior parte dos estudos foi utilizado apenas uma concentração de combustível (BENDER *et al.*, 2013; RESHETENKO *et al.*, 2012; MUBAHASHI *et al.*, 2008), que não corresponde ao sistema real de uma célula a combustível que pode operar com diferentes concentrações de monóxido de carbono na corrente de alimentação de hidrogênio (PÉREZ *et al.*, 2014).

4. A REAÇÃO DE *WATER-GAS SHIFT* (WGSR) E SUA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A WGSR foi descoberta e referida pela primeira vez na literatura no final do século XIX. Anos mais tarde, em 1913, a WGSR encontrou aplicação industrial na produção de gás de síntese, como uma parte do processo de Haber-Bosch para a fabricação de amônia. Uma vez que o catalisador para síntese de amônia é desativado por óxidos de carbono, a WGSR tornou-se um passo importante para converter o CO para H_2 . O design mais comum e econômico para essa reação foi realizá-la em uma única etapa, em temperaturas em torno de 450-600°C, e empregando como catalisador óxido de Fe estabilizado em óxido de Cr (menos de 10000 mg L^{-1} de CO). A próxima evolução do processo foi a introdução de um catalisador de segundo estágio à temperaturas em torno de 320-360 °C, utilizando-se do mesmo catalisador. Os sistemas de duas fases reduziu o nível de CO a 3000-4000 mg L^{-1} . Com a descoberta na década de 1960 da WGSR à baixa temperatura um teor de CO $<0,5\%$ foi alcançado na corrente de reforma. (MENDES, 2010).

Nos últimos anos, grande atenção tem sido dada à reação reversível de *water-gas shift* (WGSR) para a remoção do CO venenoso do gás de hidrogênio reformado para aplicação em células a combustível (GUO *et al.*, 2009), como mostrado pela Equação 1 a seguir.



Atualmente, observamos nos processos que WGSR geralmente ocorre em dois reatores: o primeiro (*High Temperature Shift - HTS*) operando em alta temperatura, entre 300-450°C, e o segundo (*Low Temperature Shift - LTS*) entre 160-270°C. Segundo Lima *et al.* (2012), reatores LTS geralmente utilizam catalisadores à base de cobre. As composições típicas incluem óxidos de Cu, Zn, Cr e Al. Recentemente foram desenvolvidos catalisadores que podem ser operados a temperaturas médias em torno de 300°C, também a base de Cu. Porém, o cobre é mais sensível à sinterização térmica, e não deve ser operado a temperaturas mais elevadas.

A conversão de equilíbrio do CO é dependente, em grande parte, da temperatura de reação, já que a reação é exotérmica, logo, a temperatura mais baixa é preferida para maior remoção de CO. Além disso, as temperaturas mais baixas são favoráveis do ponto de vista de economia de vapor. Por outro lado, do ponto de vista da cinética, os gases reagentes não são suficientemente ativos para atingir o equilíbrio químico à baixa temperatura, tornando necessária a utilização de catalisadores altamente ativos e estáveis (SHISHIDO *et al.*, 2006; MENDES *et al.*, 2010). Tendo em vista a gama de pressões utilizadas para a produção de H_2 , o

efeito da pressão de reação não afeta o equilíbrio da WGSR porque não há variação no número de mols durante o curso da reação. Contudo, até este ponto (isto é, até ao equilíbrio), pressão total afeta positivamente a conversão de CO, porque aumenta a velocidade da reação (MENDES *et al.*, 2010). Por esse motivo, a WGSR é realizada em dois ou três estágios. O primeiro trabalha em temperaturas mais elevadas, favorecendo o consumo de CO e minimizando o volume do leito. Nas fases seguintes tem lugar temperaturas mais baixas para a obtenção de conversões mais elevadas, que estão limitadas pelo equilíbrio da reação.

5. CATALISADORES UTILIZADOS NA WGSR

Com as crescentes preocupações com as questões ambientais, a produção de H₂ para aplicações em células a combustível tornou-se um grande foco de atenção. Neste contexto, novos catalisadores foram desenvolvidos para atender rígidas exigências de segurança (além de abastecer os requisitos de células), como menor temperatura de funcionamento, utilização de materiais não pirofóricos e alta resistência ao atrito, melhorando simultaneamente a atividade da WGSR para processamento *in situ*, obtendo-se assim alta pureza de hidrogênio.

Quando usado como parte de sistemas de célula de combustível PEM, o catalisador WGS deve ser particularmente robusto devido a frequentes ciclos startup-desligamento e potencial exposição ao ar. Devido à susceptibilidade dos catalisadores de cobre industriais à desativação sob tais condições, o interesse em metais nobres tem crescido nos últimos anos como um potencial substituto e muitas formulações de catalisadores foram examinadas (ZUGIC *et al.*, 2014).

Há uma procura crescente para a compreensão fundamental do nível molecular da WGSR à baixa temperatura, a fim de alcançar uma otimização da atividade e estabilidade sob condições industriais para o desenvolvimento de novos materiais catalíticos adequados que irão substituir as existentes que enfrentam muitos problemas (KALAMARAS *et al.*, 2011).

Como a WGSR é uma reação exotérmica ($\Delta H_R = - 41$ kJ/mol), conseqüentemente, a produção de H₂ e o consumo de CO é mais eficiente a temperaturas baixas, se não levarmos em consideração o equilíbrio químico. Além disso, a utilização de temperaturas mais baixas para a WGSR permite a utilização das células a combustível com mais segurança. Por isso, a disponibilidade de catalisadores que facilitem a reação a baixas temperaturas é uma questão essencial que deve ser analisada na escolha do catalisador (SCHULZ *et al.*, 2013).

Assim, projetos novos catalisadores que maximizam o número de sítios ativos foram e continuam sendo ativamente investigados. Juntamente com melhores modelos de catalisadores de Cu/ZnO, os metais como platina e ouro são promissores, quando altamente dispersos sobre um suporte, tal como óxido de cério ou de óxido de ferro. Ouro suportado em titânia não tem sido extensivamente examinado para a WGSR (SCHULZ *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2013; COLUSSI *et al.*, 2014; HOSSAIN e AHMED, 2013; HINOJOSA-REYES *et al.*, 2014).

A atividade, estabilidade e seletividade dos catalisadores tolerantes CO dependem diretamente da estrutura, que é grandemente afetada pela composição e as condições de síntese, incluindo o método de preparação. A estabilidade e a atividade também são fortemente dependentes dos métodos de síntese (EHTESHAMI e CHAN, 2013).

Atualmente os catalisadores estudados para a reação *shift* são à base de Cu ou Pt (Koryabkina *et al.*, 2003). No entanto, os catalisadores à base de Cu são mais viáveis

economicamente, além de que o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃, por exemplo, exibe uma elevada atividade catalítica, mesmo em temperaturas entre 200 e 300 °C (TANAKA *et al.*, 2003). Óxido de cobre já é utilizado em catalisadores comerciais para WGS, no entanto, a procura de melhoria das propriedades físico-químicas do sistema catalítico tem sido objeto de vários estudos (MACIEL *et al.*, 2013). Entretanto, os catalisadores industriais para a WGS (por exemplo, Cu, Zn, Al) não têm estabilidade mecânica suficiente durante os ciclos de iniciação-desligamento e irão desativar rapidamente quando expostos ao ar ou água líquida. Catalisadores à base de platina têm baixa atividade em temperaturas inferiores a 523 K, e assim como catalisadores comerciais estão sujeitos a desativação durante os ciclos de desligamento de inicialização. Por estas razões, o desenvolvimento de materiais ativos e eficazes e de custo muito alto, estáveis ainda, está sob investigação (COLUSSI *et al.*, 2014).

Bunluesin *et al.* (1998) e Colussi *et al.* (2014) utilizaram cério como suporte de platina, paládio e ródio e Andreeva *et al.* (2002) e Hinojosa-Reyes *et al.* (2014) utilizaram catalisadores à base de ouro. Uma possibilidade seria a sintetização de um catalisador pelo método sol-gel. O método sol-gel representa uma alternativa vantajosa para a síntese de catalisadores, pois conduz a materiais mais homogêneos, com alta porosidade e dispersão da fase ativa (GONÇALVES *et al.*, 2006; COLPINI *et al.*, 2013). Entretanto, não há referências sobre a utilização desta técnica para a síntese de catalisadores aplicados na reação de *water-gas shift*.

Recentemente, catalisadores à base de paládio foram estudados para aplicação na WGS, bem como a formação de ligas de Pd entre outros metais e tem sido considerada como uma abordagem válida para a preparação de materiais duráveis e ativos (COLUSSI *et al.*, 2014; SHINDE *et al.*, 2013; KUGAI *et al.*, 2013).

Em particular, a liga de Pd com ZnO é um requisito para a produção de catalisadores ativos para a WGS, como já estabelecido para a reforma a vapor de metanol (IWASA *et al.*, 1995). PdZn tem uma estrutura eletrônica semelhante à de cobre (KUGAI *et al.*, 2013), que é o catalisador mais utilizado industrialmente para a WGS de baixa temperatura.

6. CONCLUSÃO

As células de combustível a hidrogênio obtidas a partir de fontes seguras e renováveis são a solução ideal para a geração de energia de forma limpa, ou seja, ambientalmente sustentável. Assim, a extensa pesquisa e desenvolvimento em todos os aspectos desta tecnologia são de extrema importância para o futuro energético mundial. Mas, a comercialização bem-sucedida exige componentes cruciais que atendam às exigentes metas de desempenho. Além disso, os sistemas catalíticos deverão ser altamente duráveis e tolerantes a falhas de produção de alto volume com altos rendimentos e qualidade excepcional. Por esse motivo, os diversos estudos realizados nessa área nos aproximam de um futuro em que a célula a combustível será um componente presente nas casas e na vida de toda a população.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – Brasil pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- A.A. FRANCO. **Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology**, Woodhead Publishing Ltd.,Cambridge, 2012, p. 291-367.
- ANDREEVA, D. et al. Low temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysis. **Catalysis Today**, v. 72, 2002, p. 51-57.
- ANGELO, M.; BETHUNE, K.; ROCHELEAU, R. The Impact of sub ppm Carbon Monoxide and ppm Level CO/Toluene and Methylcyclohexane/CO Mixtures on PEMFC Performance and Durability. **ECS Transactions**, v. 28, 2010, p. 169-181.
- BENDER, G. et al. Quantitative analysis of the performance impact of low-level carbon monoxide exposure in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 228, 2013, p. 159-169.
- BROUWER, J. On the role of fuel cells and hydrogen in a more sustainable and renewable energy future. **Current Applied Physics**, v. 10, 2010, p. S9–S17.
- BUNLUESIN, T; GORT, R. J.; GRAHAM, G. W. Studies of the water-gas shift reaction on Ceria-supported Pt, Pd and Rh: Implications for oxygen-storage properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, 1998, p. 107-114.
- CHEIN, R.; CHEN, Y.; LIN, Y.; CHUNG, J. N. **Hydrogen production using integrated methanol-steam reforming reactor with various reformer designs for PEM fuel cells**. International Journal of Energy Research, v. 36, 2012, p. 466–476.
- COLPINI, L. M. S. et al. Selective catalytic reduction of NO with propane on V₂O₅/SiO₂, V₂O₅/TiO₂, and V₂O₅/Al₂O₃ catalysts obtained through the sol-gel method. **Acta Sci. Tech.**, v. 15, 2013, p. 139-145.
- COLUSSI, S.; KATTA, L.; AMOROSO, F.; FARRAUTO, R. J.; TROVARELLI, A. Ceria-based palladium zinc catalysts as promising materials for water gas shift reaction. **Catalysis Communications**, v. 47, 2014, p. 63–66.
- DEMIRCI, U. B.; AKDIM, O.; ANDRIEUX, J.; HANNAUER, J.; CHAMOUN, R.; MIELE, P. Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell. **Fuel Cells**, v. 10, 2010, p. 335–350.
- EHTESHAMI, S. M. M.; CHAN, S. H. A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 93, 2013, p. 334–345.
- GASTEIGER, H. A.; PANELS, J. E.; YAN, S. G. Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading. **Journal of Power Sources**, v. 127, 2004, p. 162-171.
- GONÇALVES, G.; LENZI, M. K.; SANTOS, O. A. A. e JORGE, L. M. M. Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by the sol-gel method. **Journal of Non-Cryst. Solids**, v. 352, 2006, p. 3697-3704.
- HAN, J.; PARK, E. Direct methanol fuel-cell combined with a small back-up battery. **Journal of Power Sources**, v. 112, 2002, p. 477–483.

HASHIMASA, Y.; MATSUDA, Y.; AKAI, M. Effects of platinum loading on PEFC power generation performance deterioration by carbon monoxide in hydrogen fuel. **ECS Transactions**, v. 26, 2010, p. 131-142.

HINOJOSA-REYES, M.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V.; ZANELLA, R. Gold nanoparticles supported on TiO₂-Ni as catalysts for hydrogen purification *via* water-gas shift reaction. **RSC Advances**, v. 4, 2014, p. 4308-4316.

HOSSAIN, M. M.; AHMED, S. Cu-based mixed metal oxide catalysts for wgsr: reduction kinetics and catalytic activity. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, 2013, p. 1450-1458.

IWASA, N. et al. Steam reforming of methanol over Pd/ZnO: Effect of the formation of PdZn alloys upon the reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 125, 1995, p.145–157.

KALAMARAS, C. M. et al. Effects of Reaction Temperature and Support Composition on the Mechanism of Water-Gas Shift Reaction over Supported-Pt Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, 2011, p. 11595–11610.

KOLB, G. et al. Microstructured Fuel Processors for Fuel-Cell Applications. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v 15, 2006, p. 389-393.

KORYABKINA, N. A. et al. Determination of kinetic parameters for the water-gas shift reaction on copper catalysts under realistic conditions for fuel cell applications. **Journal of Catalysis**, v. 217, 2003, p. 233-239.

KUGAI, J.; FOX, E. B.; SONG, C. Role of CeO₂ support for Pd-Cu bimetallic catalysts for oxygen-enhanced water gas shift. **Applied Catalysis A: General**, v. 456, 2013, p. 204–214.

LIMA, D. F. B. et al. **Modeling and Simulation of Water-Gas Shift Reactor: A Industrial Case**. Petrochemical. InTech, 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/petrochemicals/modeling-and-simulation-of-watargas-shift-reactors-an-industrial-case>>.

MACIEL, C. G.; SILVA, T. de F.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Hydrogen production and purification from the water-gas shift reaction on CuO/CeO₂- TiO₂ catalysts. **Applied Energy**, v. 12, 2013, p. 52-59.

MENDES, D. et al. A. The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors – a review. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 5, 2010, p.111–137.

MURAHASHI, T.; MITSUMOTO, T.; NISHIYAMA, E. Current Distribution of a PEMFC under CO Poisoning. **ECS Trans**, v. 25, 2009, p. 869-879.

NEPEL, T. C. M. et al. CO tolerance of proton exchange membrane fuel cells with Pt/C and PtMo/C anodes operating at high temperatures: A mass spectrometry investigation. **Electrochimica Acta**, v. 88, 2013, p. 217–224.

PÉREZ, L. C. et al. Effect of fuel utilization on the carbon monoxide poisoning dynamics of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, v. 258, 2014, p. 122-128.

QI, A.; PEPPLEY, B.; KARAN, K. Integrated fuel processors for fuel cell application: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 88, 2007, p. 3–22.

RESHETENKO, T.V.; BETHUNE, K.; ROCHELEAU, R. Effects of platinum loading on PEFC power generation performance deterioration by carbon monoxide in hydrogen fuel. **Journal of Power Sources**, v. 218, 2012, p. 412-423.

SCHULZ, R.; GO RLING, A.; HIERINGER, W. Mechanisms of the Water-Gas Shift Reaction Catalyzed by Ruthenium Pentacarbonyl: A Density Functional Theory Study. **Inorganic Chemistry**, v. 52, 2013, p. 4786–4794.

SHINDE, V. M.; MADRAS, G. Nanostructured Pd modified Ni/CeO₂ catalyst for water gas shift and catalytic hydrogen combustion reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132–133, 2013, p. 28–38.

SHISHIDO, T. et al. Water-gas shift reaction over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation. **Applied Catalysis A: General**, v. 303 (1), 2006, p. 62-71.

STAMBOULI, A. B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, 2011, p. 4507–4520.

TANAKA, Y. et al. CO removal from reformed fuel over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods. **Applied Catalysis A: General**, v. 238, 2003, p. 11-18.

TESSER, R.; DI SERIO, M.; SANTACESARIA, E. Methanol steam reforming: A comparison of different kinetics in the simulation of a packed bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 154, 2009, p. 69–75.

VELÁZQUEZ-PALENZUELA, A. et al. Kinetic analysis of carbon monoxide and methanol oxidation on high performance carbon-supported Pt–Ru electrocatalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, 2011, p. 3503–3512.

WANG, Y. et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, 2011, p. 981-1007.

YANG, M.; ALLARD, L. F.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Atomically Dispersed Au–(OH)_x Species Bound on Titania Catalyze the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, 2013, p. 3768–3771.

ZUGIC, B.; BELL, D. C.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Activation of carbon-supported platinum catalysts by sodium for the low-temperature water-gas shift reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, 2014, p. 243–251.

MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA DOS AFLUENTES DO RIO IPIGUÁ

Ana Paula Lopes¹, Bruno Rafael Machado¹, Edmilson Antonio Canesin¹, Ana Cláudia Ueda²,
Graciana Freitas Palioto¹, Rúbia Michele Suzuki¹, Ana Maria Ferrari-Lima^{2*}

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio Ambiente, Recursos Energéticos e Sustentabilidade

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o monitoramento da qualidade da água de 28 nascentes que compõem a bacia do Rio Ipiгуá durante os meses de março a setembro de 2013. Foram avaliados os principais parâmetros de qualidade e potabilidade segundo a legislação vigente. Dentre esses parâmetros, destacam-se o de oxigênio dissolvido, turbidez, fosfato, fluoreto e presença e ausência de coliformes totais e termotolerantes, os quais apresentaram valores acima do padrão exigido pela legislação.

Palavras chave: Qualidade da água; Nascentes; Potabilidade.

ABSTRACT

The present work aimed to monitor the quality of water in 28 springheads that make up the basin of the Ipiгуá river during the months of March to September 2013. The main parameters of water quality and potability were evaluated according to current legislation. Among these parameters we highlight dissolved oxygen, turbidity, phosphate, fluoride and presence and absence of total and fecal coliforms, which presented values above the standard required by law.

Keywords: Water quality; Springheads; Water potability.

1 Universidade Tecnológica Federal do Paraná – COLIQ- Coordenação do Curso de Licenciatura em Química.

2 Universidade Tecnológica Federal do Paraná – COPEQ- Coordenação do Curso de Tecnologia em Processos Químicos; *e-mail para correspondência - ana_eq@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o crescimento populacional e o conseqüente aumento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com respeito à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Em função disto, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e a fiscalização, mais presente. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante frequentes em todo o mundo (TRIBURTIUS, PERALTA-ZAMORA & LEAL, 2004).

O problema mais frequentemente causado pelo crescimento da população é a eutrofização, devido ao despejo de nutrientes nas águas. Mesmo em áreas rurais, estações de tratamento de águas residuais (ETAR) são reconhecidas como fontes de nutrientes que também influenciam a qualidade microbiológica de rios que recebem esses resíduos (CHAHINIAN et al, 2012). Os principais nutrientes que causam a eutrofização em corpos de água são o nitrogênio e fósforo. Esses nutrientes são conhecidos por desempenhar um papel fundamental na determinação do estado ecológico de sistemas aquáticos e em excesso podem levar a diversos problemas, tais como um aumento na proliferação de algas, a perda de oxigênio, problemas de sabor e odor, mortes de peixes e perda de biodiversidade. Outro problema comum é a contaminação fecal dos recursos hídricos utilizados para fins de consumo ou lazer. A descarga de estações de tratamento de águas residuais em águas superficiais é a principal fonte de poluição da água (HAMZA et al, 2011).

A qualidade microbiológica da água tem atraído a atenção de pesquisadores devido às doenças transmitidas por águas contaminadas. Grande parte da contaminação de fontes de águas naturais provém de resíduos de origem animal, e são comumente avaliadas pelo monitoramento da presença de microrganismos indicadores, que geralmente são bactérias da espécie *Escherichia coli* (SHELTON et al, 2014).

A qualidade da água pode ser representada através de diversos parâmetros que traduzem suas diversas características físicas, químicas e biológicas. Para isso existem legislações que descrevem os principais parâmetros apresentando sua importância sanitária, utilização e interpretação dos resultados de análise. A Portaria 518 (2004) do Ministério da Saúde apresenta os padrões de potabilidade da água, e a Resolução CONAMA 357 (2005) do Ministério do Meio Ambiente apresenta os padrões de corpos d'água e padrões de lançamentos em corpos d'água.

Os vários processos que controlam a qualidade de água de um rio fazem parte de um complexo equilíbrio, motivo pelo qual qualquer alteração na bacia hidrográfica pode acarretar alterações significativas nas características físicas e químicas da água de um rio, que são indicadores da "saúde" do ecossistema terrestre, podendo ser utilizadas para o controle e o monitoramento das atividades desenvolvidas em uma bacia hidrográfica. Dentre as variáveis de qualidade da água, podem-se destacar a temperatura, pH, oxigênio dissolvido (OD) e conteúdo matéria orgânica (MO). A temperatura da água influencia na concentração de outras variáveis, como OD e MO, sendo a radiação solar a principal variável que controla a temperatura da água de pequenos rios (BUENO, GALBIATTI e BORGES, 2005).

O Rio Pirapó está inserido no Terceiro Planalto Paranaense. Sua nascente se localiza a 1.000 metros de altitude no perímetro urbano do município de Apucarana e percorre uma extensão de 168 km até sua foz, no rio Paranapanema. Sua bacia compreende uma área de 5.076 Km², e é composta por outras microbacias de grande importância para a economia e agricultura local. Com 70 afluentes, o Rio Pirapó abrange 28 municípios, o que o tornou corpo

hídrico principal para o abastecimento, diluição e transporte de efluentes de polos industriais das regiões norte e noroeste do Estado do Paraná (KLEPKA, 2011).

Neste sentido, o objetivo do presente trabalho foi monitorar a qualidade da água de 28 nascentes que compõem a bacia do Rio Ipiгуá, afluente do Rio Pirapó, entre os meses de março a setembro de 2013.

2. METODOLOGIA

2.1. AMOSTRAGEM

A coleta das amostras foi realizada mensalmente, entre os meses de março e setembro de 2013. A coleta foi feita em frascos de polietileno de 1 litro, previamente lavados com solução de ácido nítrico a 1%. Os frascos foram pré-enxaguados duas vezes antes da coleta e depois as amostras foram armazenadas em geladeira até o momento das análises. As coletas foram efetuadas na superfície, pois, como se tratam de nascentes, não havia profundidade para imersão dos frascos.

2.2. PARÂMETROS DE ANÁLISE

Depois da coleta foram realizadas as análises de nitrito, dureza, sólidos totais (ST), sulfato e fluoreto, segundo a metodologia descrita por CLESCERI et al, (1989); nitrato e cloreto, segundo a metodologia descrita por HORWITZ (1980); e pH e turbidez como descrito no manual do aparelho. Em seguida foram realizadas análises microbiológicas para determinação da presença de coliformes totais e termotolerantes (coliformes fecais) (CETESB, 1991).

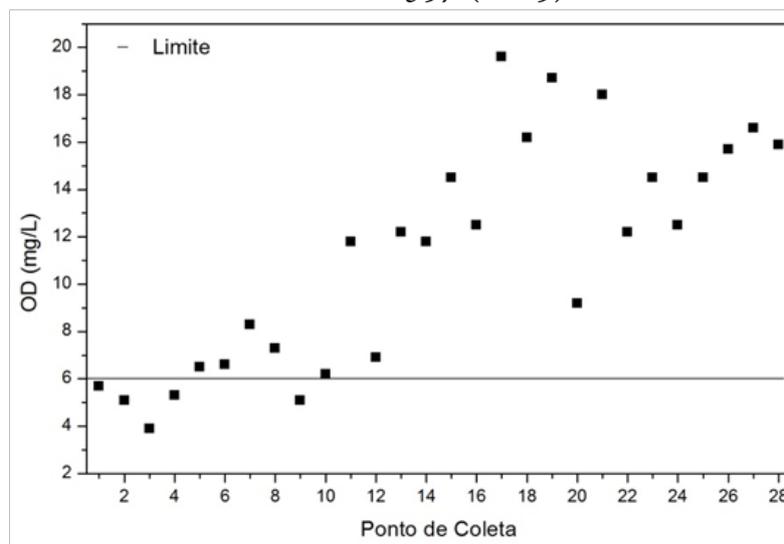
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram analisados com base nos parâmetros estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 (2005) e Portaria 518 (2004), do Ministério da Saúde, para avaliação da qualidade das águas doces de classe 1, nas quais se enquadram águas destinadas ao consumo humano, à proteção aquática, à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e águas de nascentes.

De acordo com a Resolução CONAMA 357 (2005), a quantidade de oxigênio dissolvido na água não deve ser inferior a 6 mg/L O₂. Com isso verifica-se que os valores se apresentaram bastante variados, e somente os pontos de coleta 1, 2, 3, 4 e 9 ficaram abaixo do valor determinado, como demonstrado na Figura 1. O oxigênio dissolvido (OD) é um parâmetro usado com frequência para avaliar a qualidade da água em diferentes reservatórios e bacias hidrográficas. Esse parâmetro é fortemente influenciado por uma combinação de características **físicas**, químicas e biológicas de substâncias presentes na água, incluindo biomassa de algas, matéria orgânica dissolvida, amônia, sólidos suspensos voláteis e demanda de oxigênio de sedimentos existentes na água (SÁNCHEZ et al, 2007). O surgimento de algas pode ser ocasionado pelo excesso de nutrientes como nitrogênio amoniacal, fosfatos e nitritos. Elas consomem o oxigênio dissolvido na água, assim como a sedimentação de matéria orgânica e a alta temperatura resultam em baixos níveis de oxigênio dissolvido em córregos e rios (ZHANG, ZHANG e MITSCH, 2014).

A turbidez é uma característica física e constitui-se em uma dedução da concentração das partículas suspensas na água, quantificada por meio do efeito da dispersão que estas causam sobre a luz (TEIXEIRA et al, 2004). O limite máximo determinado pela Resolução CONAMA 357 (2005) para este parâmetro é de 40 unidades nefelométricas de turbidez (UNT), já para a Portaria 518 (2004) do Ministério da Saúde (MS), que determina os padrões de potabilidade da água, é de 5,0 UNT. Portanto, de acordo com a Figura 2, observa-se que somente as amostras dos pontos de coleta 15, 19 e 27 apresentaram valor maior que o limite determinado pela Resolução CONAMA 357 (2005), e que 10 pontos de coleta apresentaram valores superiores aos determinados pela Portaria 518 (2004).

FIGURA 1 – OXIGÊNIO DISSOLVIDO E LIMITE ESTABELECIDO PELA RESOLUÇÃO CONAMA 357 (2005).



FONTE:

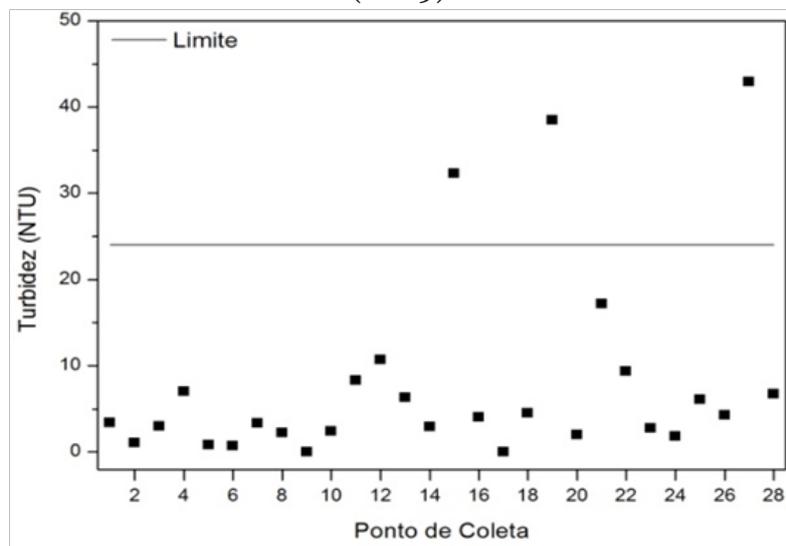
Neste contexto, as normas mundiais para água de consumo têm-se tornado progressivamente mais restritivas para os limites da turbidez da água (TEIXEIRA, et al 2004), já que a turbidez das águas, após diversos estudos, deixou de ser um parâmetro estético para ser correlacionado com a concentração de sólidos suspensos e número de colônias de coliformes fecais e totais (TOMAZONI et al, 2005). Os trabalhos já efetuados demonstram que, mesmo em água tratada, há a presença de coliformes fecais em valores de turbidez maiores que 1 NTU, mesmo se o teor de Cloro residual for de 0,5 a 0,8 mg/L, pois as partículas ocultam os microorganismos, protegendo-os da ação oxidante da desinfecção (MASINI & NEVES, 1987).

O fósforo (P) é um elemento importante para produtos industriais e agrícolas e frequentemente contido nas águas subterrâneas, efluentes domésticos e industriais. Alta concentração de fosfato em águas superficiais pode levar à eutrofização (ZELMANOV e SEMIAT, 2014). De acordo com a Figura 3, a maioria dos pontos de coleta apresentou teor de fosfato maior que o limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357 (2005) e pela Portaria 518 (2004) do Ministério da Saúde (MS).

O fósforo chega a um ambiente aquático como um misto de fósforo dissolvido reativo e particulado, cada um dos quais é uma mistura complexa de diferentes formas moleculares. O fósforo ocorre somente na forma pentavalente no sistema aquático. Exemplos são os ortofosfatos, pirofosfatos e fosfatos orgânicos. O fósforo que adentra os mananciais de água, como lagos, é, portanto, retido eficientemente por uma combinação de assimilação biológica e deposição de sedimento. Em áreas rurais essa contaminação ocorre pela infiltração no solo de

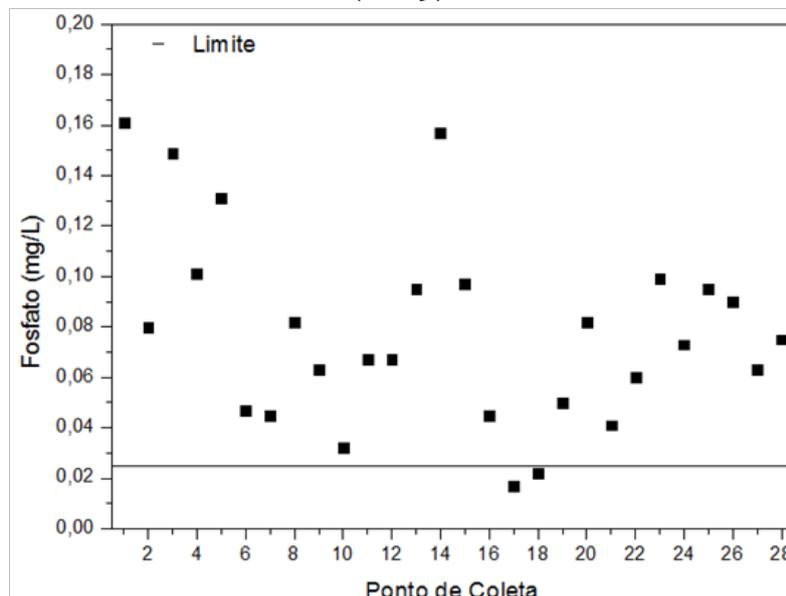
fosfatos oriundos da criação de suínos e aves, atingindo assim mananciais e bacias hidrográficas (BERTOL, 2005).

FIGURA 2 – TURBIDEZ E LIMITE ESTABELECIDO PELA RESOLUÇÃO CONAMA 357 (2005).



FORTE:

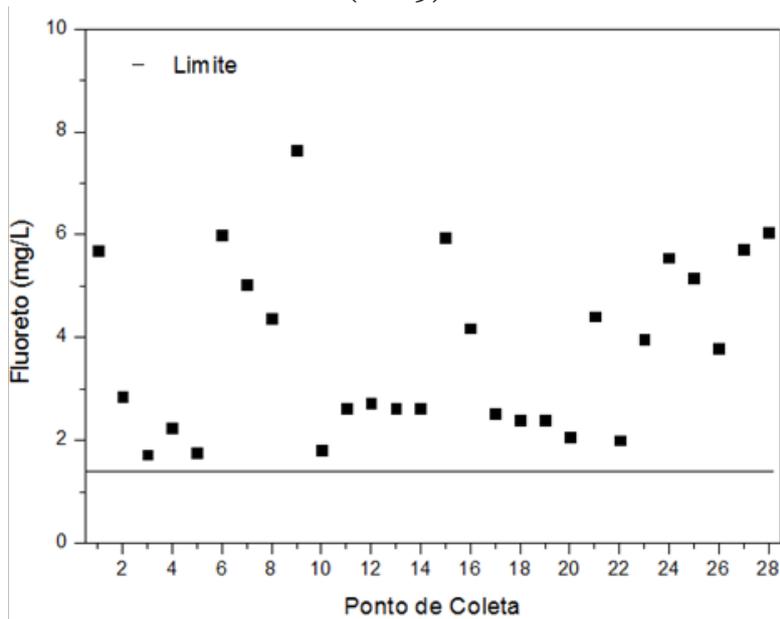
FIGURA 3 – FOSFATO E LIMITE ESTABELECIDO PELA RESOLUÇÃO CONAMA 357 (2005).



FORTE:

A contaminação das águas por flúor (F) tem sido reconhecida como um grave problema, pois o flúor é classificado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como um dos contaminantes da água para consumo humano, podendo causar graves problemas de saúde (BHATNAGAR, KUMAR, SILLANPÄÄ, 2011). De acordo com a Figura 4, pode-se observar que, para todos os pontos de coleta, os valores foram superiores aos determinados pela Resolução CONAMA 357 (2005) e pela Portaria 518 (2004) do Ministério da Saúde (MS).

FIGURA 4 – FLUORETO E LIMITE ESTABELECIDO PELA RESOLUÇÃO CONAMA 357 (2005).



FONTE:

As elevadas concentrações de fluoreto na água podem ocorrer de várias formas, já que o flúor é amplamente distribuído no ambiente geológico e, geralmente, liberado na água subterrânea por lenta dissolução de rochas contendo flúor, como, por exemplo, fluorita, biotita e topázio. Assim, a água subterrânea é a principal fonte de ingestão de flúor por humanos. Além das fontes geológicas naturais de enriquecimento de flúor nas águas subterrâneas, várias indústrias também estão contribuindo para a poluição por fluoreto. Os efluentes de indústrias possuem concentrações de flúor superiores às águas naturais, que vão de dez a milhares de mg/L. O flúor na água potável tem uma faixa de concentração que é benéfica à saúde humana. Pequenas quantidades de flúor na água ingerida diariamente apresentam um efeito benéfico sobre a taxa de ocorrência de cárie dentária, especialmente entre as crianças. Já o excesso de ingestão de flúor conduz a várias doenças, tais como a osteoporose, artrite, a infertilidade, danos cerebrais, síndrome de Alzheimer e distúrbios da tireoide (BHATNAGAR, KUMAR, SILLANPÄÄ, 2011).

Os demais parâmetros analisados (pH, nitrito, nitrato, sulfato, cloreto, dureza e sólidos totais), para os 28 pontos de coleta, foram comparados com os padrões estabelecidos (Tabela 1), sendo que todos se apresentam dentro dos limites determinados pela Resolução CONAMA 357 (2005) e pela Portaria 518 (2004) do Ministério da Saúde (MS).

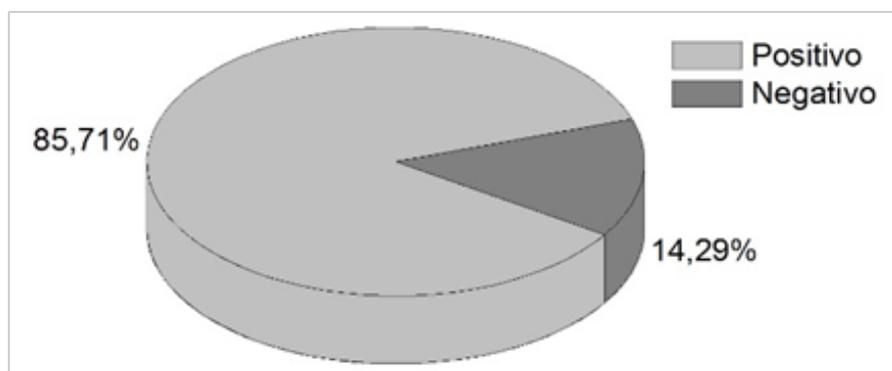
TABELA 1 – PADRÕES DE QUALIDADE DA ÁGUA SEGUNDO RESOLUÇÃO CONAMA 357 (2005) E PADRÕES DE POTABILIDADE SEGUNDO PORTARIA 518 (2004) DO MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS).

Parâmetro	CONAMA 357/2005	MS 518/2004
pH	6,0 a 9,0	6,0 a 9,5
Nitrito (mg/L)	1,0	-
Nitrato (mg/L)	10,0	-
Fosfato (mg/L)	0,025	0,025
Sulfato (mg/L)	250	-
Cloreto (mg/L)	250	250
Dureza (mg/L)	-	500
Fluoreto (mg/L)	1,4	1,5
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	500	1000
Turbidez (UNT)	40	5,0
Oxigênio dissolvido (mg/L)	6	-

FONTE:

Foram realizadas análises de coliformes totais e termotolerantes (coliformes fecais) nas amostras de água, através do teste de Presença-Ausência (P-A), com o objetivo de avaliar a qualidade bacteriológica de águas destinadas ao consumo humano. A Figura 5 apresenta a porcentagem de pontos de coleta onde foram verificadas a presença de coliformes termotolerantes (coliformes fecais).

FIGURA 5 – PORCENTAGEM DE COLIFORMES TERMOTOLERANTES PRESENTES NOS 28 PONTOS DE COLETA.



FONTE:

Segundo a análise de coliformes totais e termotolerantes, foi verificada que todos os pontos de coleta apresentam coliformes totais, que são bactérias aeróbias ou anaeróbias facultativas, não esporuladas e na forma de bastonete, as quais fermentam a lactose com formação de gás dentro de 48h a 35°C (ALVES, ODORIZZI e GOULART, 2002). Já para o Teste de coliformes termotolerantes (coliformes fecais), somente em 14,29 % dos pontos de coleta foi verificada a presença desses organismos. Coliformes fecais ou coliformes termotolerantes são bactérias capazes de desenvolver e/ou fermentar a lactose com produção de gás a 44°C em 24 horas. A principal espécie dentro desse grupo é a *Escherichia coli*. Essa avaliação microbiológica da água tem um papel destacado, em vista da grande variedade de microrganismos patogênicos, em sua maioria de origem fecal, que pode estar presente na água (BETTEGA, 2006). Segundo

Mattos e Silva (2002), a presença de coliformes termotolerantes na água está relacionada com a falta de estrutura sanitária e, principalmente, o manejo inadequado de dejetos humanos e de animais incorporados ao solo e infiltrações de fossas, onde estas comprometem os lençóis freáticos, e são as principais fontes de contaminação dos recursos hídricos.

Como as nascentes eram localizadas em **áreas** rurais particulares, as contaminações encontradas podem estar relacionadas a atividades de agricultura, suinocultura e avicultura observadas nessas propriedades, além de condições sanitárias inadequadas nas regiões próximas às nascentes, evidenciando a necessidade de um tratamento antes da destinação dessas águas ao consumo humano.

4. CONCLUSÃO

A água coletada em 28 nascentes dos afluentes do rio Iguá foi analisada e constatou-se que em alguns pontos de coleta os parâmetros analisados se encontraram fora dos padrões estabelecidos pela legislação, devido, provavelmente, ao desenvolvimento de atividades agrícolas e agropecuárias nas proximidades das nascentes. Parâmetros como fosfato, fluoreto e coliformes totais e termotolerantes, apresentaram valores inapropriados, demonstrando a necessidade de tratamento prévio para a destinação ao consumo humano.

REFERÊNCIAS

- ALVES, N. C.; ODORIZZI, A. C.; GOULART, F.C. Análise microbiológica de águas minerais e de água potável de abastecimento, Marília, SP. **Revista de Saúde Pública**, n.36, p.749-51, 2002.
- BERTOL, O. J. **Contaminação da água de escoamento superficial e da água percolada pelo efeito de adubação mineral e adubação orgânica em sistema de semeadura direta**. 2005. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- BETTEGA, J. M. P. R. Métodos analíticos no controle microbiológico de água para consumo humano. **Ciência e Agrotecnologia**, n. 30, p. 950-954, 2006.
- BHATNAGAR A.; KUMAR E.; SILLANPÄÄ M. Fluoride removal from water by adsorption: A review. **Chemical Engineering Journal**, n. 171, p.811-840, 2011.
- BUENO, L. F.; GALBIATTI, J. A.; BORGES, M. J. Monitoramento de variáveis de qualidade da água do Horto Ouro Verde, Conchal – SP. **Engenharia Agrícola**, n.25, p.742-748, 2005.
- CETESB. Norma Técnica - **Coliformes totais e fecais**: detecção em amostras de água através do teste de presença-ausência: método de ensaio. 1991.
- CHAHINIAN, N. et al. The role of river sediments in contamination storage downstream of a waste water treatment plant in low flow conditions: Organotins, faecal indicator bacteria and nutrients. Estuarine, **Coastal and Shelf Science**, n.114, p. 70-81, 2012.

- CLESCERI, L. S.; GREENBERG A. E.; TRUSSEL, R. R. **Standard methods, for the examination of water and wastewater**, 17ªed., Boston – USA: American Public Health Association (APHA-AWWA), 1989.
- HAMZA, I. A.; JURZIK, L.; UBERLA, K.; WILHELM, M. Evaluation of pepper mild mottle virus, human picobirnavirus and Torque teno virus as indicators of fecal contamination in river water. **Water Research**, n. 45, p. 1358 -1368, 2011.
- HORWITZ, W. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC)**. 13ªed., Washington: AOAC, 1980.
- KLEPKA, V. Qualidade da água na Bacia do Rio Pirapó: uma análise das condições bióticas e a abióticas. **Diálogos & Saberes**, v. 7, p.09-17, 2011.
- MASINI A.C. e NEVES V.A.P.L. Relação entre a presença de coliformes com a turbidez e o cloro residual livre. **Revista DAE**, São Paulo, n. 47, p. 223-224, 1987.
- MATTOS, M.L.T.; SILVA, M.D. Controle da qualidade microbiológica das águas de consumo na microbacia hidrográfica Arroio Passo do Pilão. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2002. (Comunicado Técnico, 61).
- SÁNCHEZ, E., COLMENAREJO, M.F, VICENTE, J., RUBIO, A., GARCIA, M.G., TRAVIESO, L., BORJA, R. Use of the water quality index and dissolved oxygen deficit as simple indicators of watersheds pollution. **Ecological Indicators**, n. 07, p.315-328. 2007.
- SHELTON, D.R. et al. Response of coliform populations in streambed sediment and water column to changes in nutrient concentrations in water. **Water Research**, v. 59, p.316-324, 2014.
- SILVA, M. O. S. A. **Análises físico-químicas para controle de estações de tratamento de esgotos**, 18. ed., São Paulo: Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 1977.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, p. 441-446, 2004.
- TOMAZONI, J. C. et al. Utilização de medidas de turbidez na quantificação da movimentação de sólidos por veiculação hídrica nas bacias dos rios Anta Gorda, Brinco, Coxilha Rica e Jirau – Sudoeste do Estado do Paraná. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 57, p. 49-56, 2005.
- ZELMANOV, G. e SEMIAT, R. The influence of competitive inorganic ions on phosphate removal from water by adsorption on iron (Fe+3) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates. **Journal of Water Process Engineering**. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe>>. Acesso em: 08 de jun. 2014.
- ZHANG, Y.; ZHANG, L.; MITSCH, W. J. Predicting river aquatic productivity and dissolved oxygen before and after dam removal. **Ecological Engineering**. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng>>. Acesso em: 26 abr. 2014.04.026, 2014.

UTILIZAÇÃO DO MÉTODO ELETROFLOCULAÇÃO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Diéury de Lima Carvalho¹, Marco Antonio Cardoso de Souza², Denise Aparecida Zempulski³

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio Ambiente

RESUMO

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de atividades industriais tem provocado inúmeros impactos aos recursos naturais. O presente artigo tem como objetivo apresentar uma alternativa para tratamento de efluente, utilizando a técnica de eletrofloculação, com enfoque ao efluente industrial de indústria produtora de papel e celulose. Os parâmetros utilizados para avaliar a eficiência do tratamento do efluente foram: pH, condutividade, DQO (demanda Química de Oxigênio e cor. O parâmetro que obteve uma maior alteração foi a cor, com redução de aproximadamente 9,5 vezes. Pelos resultados alcançados é possível inferir que a eletrofloculação é um método viável para a redução de cor e DQO de efluentes industriais.

Palavras Chave: Eletrofloculação; DQO; Efluente industriais.

ABSTRACT

In recent decades, the development of industrial activities has caused a very numerous impacts to natural resources. This artic present an alternative for wastewater treatment, using the technique of electroflocculation, focusing in the Industrial effluent of the producing pulp and paper industry. The parameters used to evaluate the efficiency of wastewater treatment were: pH, conductivity and color. The parameter that had the highest change is the color with reduction of approximately 9.5 times. By the results it can be inferred that the electroflocculation it is a viable method to reduction the color and DQO for industrial effluent.

Keywords: Electroflocculation; DQO; Industrial Effluent.

1 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Fateb - e-mail: <dieury_tb@hotmail.com>.

2 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Fateb - e - mail: <marko.cardoso@hotmail.com>.

3 Doutoranda de Engenheira Química pela UEM - e-mail: <denise.zempulski@gmail.com>.

1. INTRODUÇÃO

As fontes de água são constantemente poluídas pelo homem, sendo que são descarregadas grande quantidade de efluentes industriais, resíduos líquidos e lixo sem nenhum tratamento prévio em rios, canais e outros corpos de água. Desta forma, busca-se uma técnica de custo baixo e de fácil aplicação para o tratamento de efluentes industriais, geralmente para a redução da DQO (Demanda Química de Oxigênio), onde a técnica de eletrofloculação tem sido utilizada. Há mais de 100 anos tem sido estudada, sendo classificada como uma das técnicas mais interessantes para tratamentos. Para alguns casos sem nenhuma solução, esta técnica tem sido utilizada e tem alcançado resultados surpreendentes pelo seu baixo custo, baixo tempo de tratamento e pela elevada eficiência.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. FLOCULAÇÃO

Consistem em aglomerar as partículas utilizando as forças de Van Der Waals (força de atração entre as moléculas), dando origem a flocos de granulometria maiores em comparação as partículas isoladas. Dois fatores de suma importância estão ligados com o grau de floculação de uma suspensão, são eles: a probabilidade de haver choque entre as várias partículas que vão formar o floco, dependendo diretamente da energia disponível das partículas em suspensão, sendo que uma agitação leve favorece os choques e assim o grau de floculação, mas a agitação não pode ser intensa devido à probabilidade de ocorrer a desagregação dos aglomerados formados. E por segundo tem-se a possibilidade de que, após a colisão, não haja a separação dos aglomerados.

O uso de agentes floculantes aumenta a possibilidade dos aglomerados formados não se desagregarem espontaneamente, são eles: eletrólitos, coagulantes, agentes tensoativos e polieletrólitos.

2.2. ELETROFLOCULAÇÃO

O tratamento eletroquímico tem-se mostrado um processo que oferece uma alta eficiência para remoção de matéria suspensa em efluentes, utilizando-se equipamentos simples e compactados para o controle e a operação do processo. Os resultados mostram-se positivos na maioria dos casos. Na tecnologia da eletrofloculação não ocorre a adição de floculantes, o que evita a formação de lodo residual. O processo consiste na geração de bolhas de gás (geralmente ou), substituindo os aditivos floculantes. Basicamente é dividido em quatro etapas básicas: 1º - geração de pequenas bolhas de gás; 2º - contato entre as bolhas e as partículas em suspensão; 3º - adsorção das pequenas bolhas de gás na superfície das partículas; 4º - elevação do conjunto partículas/bolhas. No processo os coagulantes são adicionados à suspensão por meio da dissolução do anodo, que provoca a associação das partículas posteriormente removidas por filtração ou sedimentação.

2.3. EFLUENTE

O efluente utilizado para o experimento foi coletado de uma indústria produtora de papel e celulose, no estado do Paraná. Após, a amostra foi caracterizada em relação aos parâmetros: cor aparente, Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH e condutividade.

2.4. DQO

A Demanda Química de Oxigênio, identificada pela sigla DQO, avalia a quantidade de oxigênio dissolvido (OD), consumido em meio ácido que leva à degradação de matéria orgânica, sendo essa biodegradável ou não. A resistência de substâncias aos ataques biológicos levou à necessidade de fazer uso de produtos químicos, sendo a matéria orgânica nesse caso oxidada mediante um oxidante químico. O aumento da concentração de DQO num corpo de água deve-se principalmente a despejos de origem industrial.

2.5. COR

A coloração do efluente está intimamente ligada à presença de certas substâncias orgânicas (colóides) presentes no mesmo ou de compostos de minerais como manganês e ferro. Existem dois conceitos de cor que são: cor aparente, que considera as partículas presentes no efluente, e a cor verdadeira, que é determinada a partir de uma centrifugação da amostra. A unidade de cor é o uC, que compara a cor do mesmo com um padrão de cobalto-platina. Esta é uma medida importante, pois controla a qualidade do efluente final. Os principais métodos de remoção de cor de efluentes são a floculação e a coagulação.

2.6. PH

O termo pH foi proposto para expressar concentrações muito pequenas de íons hidrogênio em soluções aquosas. A definição baseada na atividade dos íons hidrogênio foi introduzida mais tarde como um complemento e detalhamento do mesmo. Esta ferramenta permite-nos descrever o caráter ácido (0 a 7) ou alcalino (7 a 14) que predomina em meio aquoso. Tendo em conta o seu valor determinado numa escala de 0 a 14, será neutro para pH igual a 7. O mesmo deve ser controlado para descarte de efluentes industriais, pois influi na capacidade de dissolução de determinadas substâncias em meio aquoso.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

- 2 tubos cilíndricos;
- Efluente industrial;
- Água destilada;
- Sal (cloreto de sódio);
- Solução catalítica;
- Solução digestora;
- Bloco digestor;
- Tubos de ensaio de vidro;

- Cubeta de vidro;
- 1 espátula;
- Garras do tipo “jacaré”;
- 2 fios de cobre de cerca de 20 cm cada um;
- Filtro de papel;
- Funil;
- 2 béqueres de 1000 mL ou 500mL;
- 1 condutivímetro;
- 1 calorímetro;
- 1 pHmetro;
- 1 espectrômetro;
- 1 transformador de energia;

3.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para iniciar o experimento, foi realizada a montagem do equipamento como mostrado na figura 1, onde utilizou-se de um béquer com capacidade de 1 litro, dois tubos cilíndricos, cabos banana e um transformador de energia.

FIGURA 1 - ESTRUTURA PARA REALIZAR ELETROFLOCAÇÃO.



FONTE: ELABORADO PELOS AUTORES.

Posteriormente, foi adicionado ao Becker aproximadamente 300 ml de efluente e a pesagem de sal de aproximadamente 15 gramas e outra de 10 gramas para realizar uma comparação. Foi realizada uma homogeneização e adicionados os tubos cilíndricos de metal para assim iniciar a eletrofloculação, a aproximadamente 15 Voltz.

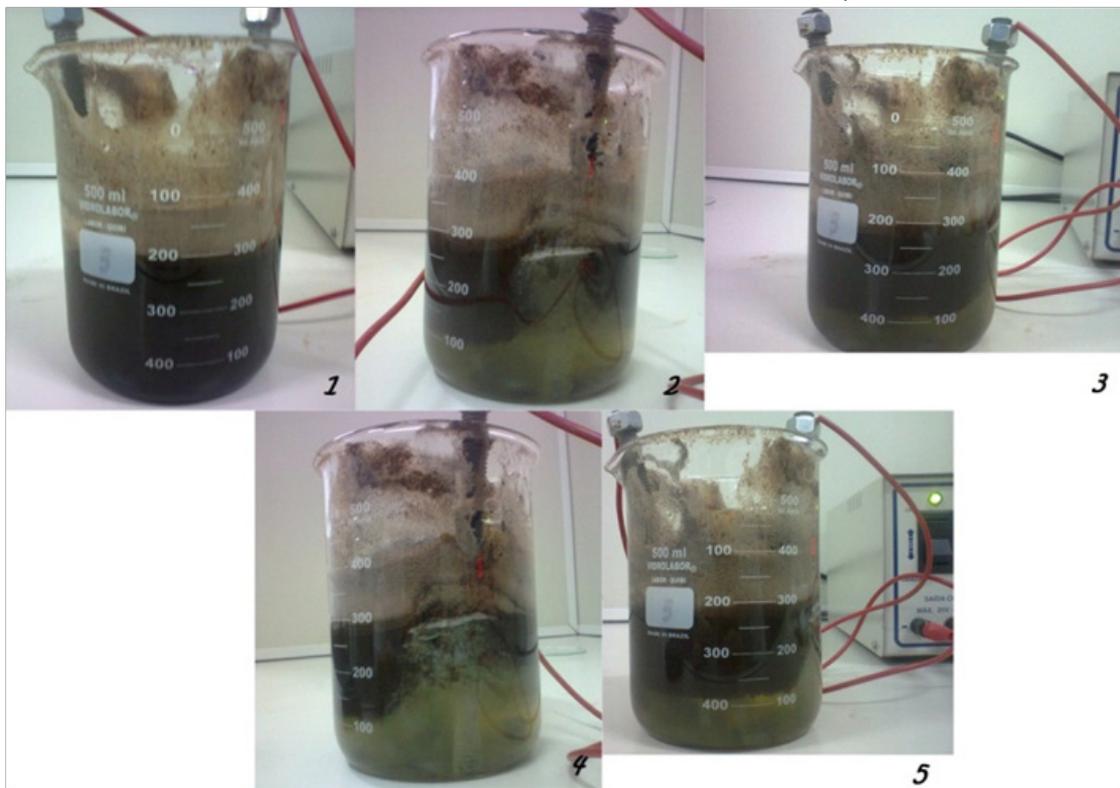
FIGURA 2 - INÍCIO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE UTILIZANDO ELETROFLOCULAÇÃO.



FONTE: ELABORADO PELOS AUTORES.

Após alguns minutos, notou-se visualmente uma diferença de cor e uma leve camada sendo formada na superfície. Ao prosseguir, pode-se visualizar uma camada espessa na superfície e um tom de cor esverdeada no centro do Becker, como é mostrado na figura 3.

FIGURA 3 - PRÁTICA DE ELETROFLOCULAÇÃO.



FONTE: ELABORADO PELOS AUTORES.

A cada 10 (dez) minutos de experimento foram retiradas amostras para realizar a determinação da cor aparente, condutividade e pH, onde a cor aparente foi medida segundo método espectrofotométrico. Utilizando-se um colorímetro HACH DR890, o pH foi acompanhado por leituras através de um pHmetro TECNOPON mPA 210, previamente calibrado com padrões adequados, condutividade em um condutivímetro HANNA HI 2300.

No processo em seu total, foram retirados 4 amostras, sendo uma inicial e três a cada dez minutos. Após o término do experimento, a amostra foi homogeneizada e filtrada em papel filtro como mostrado na figura 4.

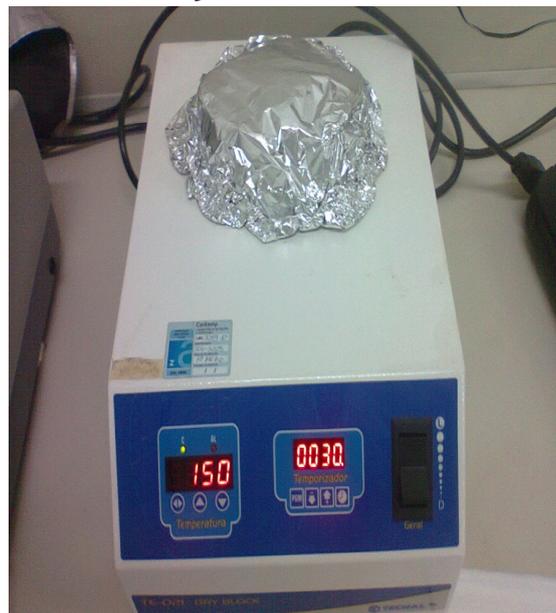
FIGURA 4 - FILTRAGEM SIMPLES DA MISTURA.



FONTE: ELABORADO PELOS AUTORES.

Para a determinação da DQO (Demanda Química de Oxigênio), o efluente foi colocado em um bloco digestor TE-021 DRY BLOCK, conforme mostrado na Figura 5, durante duas horas a uma temperatura de 150 °C, e então foi medida a absorvância da mesma pelo método espectrofotométrico, utilizando-se um espectrômetro SP 22, conforme mostrado na figura 6, e então encontrada a DQO correspondente.

FIGURA 5 - BLOCO DIGESTOR



FONTE: ELABORADO PELOS AUTORES.

FIGURA 6 - ESPECTROFOTÔMETRO



FONTE: ELABORADO PELOS AUTORES.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para a caracterização do efluente bruto. Embora a Resolução do CONAMA 357/05 (CONAMA, 2005) não estabeleça valores da DQO para lançamento de águas residuais, é um importante parâmetro para verificar a qualidade da água (THEBALDI, 2011).

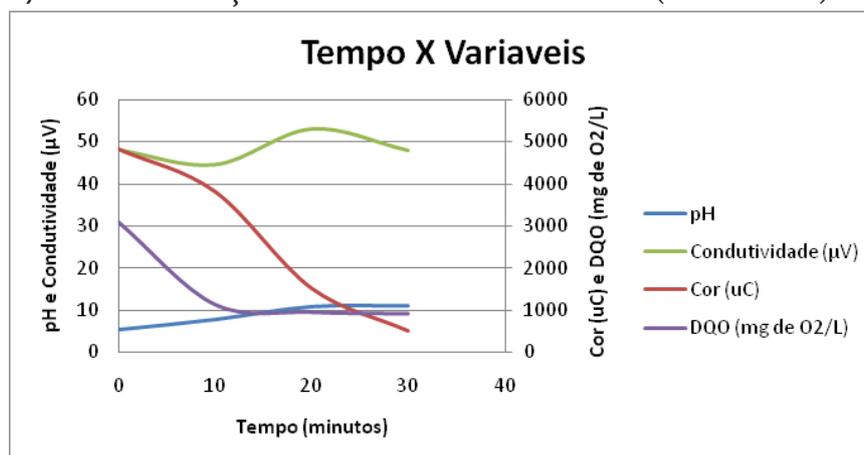
TABELA 1 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO.

Parâmetro	Valor
pH	5,26
Condutividade	48 μ V
Cor	4836 uC
DQO	3073,29 mg de O ₂ /L

FONTE: ELABORADO PELOS AUTORES.

Os resultados de cor aparente, pH, condutividade e DQO em função do tempo, encontram-se apresentadas na Figura 7.

FIGURA 7 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS (VARIÁVEIS) X TEMPO.



FONTE: ELABORADO PELOS AUTORES.

Observa-se que nos primeiros dez (10) minutos de experimento houve uma redução brusca de cor e DQO, o pH tendeu a aumentar e a condutividade diminuiu. Após vinte minutos de reação, a cor ainda continua a diminuir, a DQO começa a estabilizar, o pH continua a aumentar, e para a condutividade temos uma variação, onde começa a ocorrer uma oscilação. Após trinta minutos de reação, começa a ocorrer uma estabilidade em todos os resultados, de maneira que o mesmo pode se dar por terminado por motivo de estabilidade da reação, desta forma não tendo efeito significativo das variáveis. Para comprovação dos dados foram realizados 3 vezes o experimento para constatação dos resultados, conforme a tabela 2, 3 e 4.

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos durante a realização do experimento.

TABELA 2 – RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Amostra	Tempo (min)	pH	Condutividade (μV)	Cor (uC)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	0	5,26	48	4836	3073,29
1	10	7,7	44,5	3825	1120,15
2	20	10,8	53	1527	938,19
3	30	11	47,9	512	904,08

FONTE: ELABORADO PELOS AUTORES.

Com os resultados, tem-se que as variáveis se comportaram de maneira não espontânea, onde o pH com o decorrer do experimento se tornou mais alcalino, o parâmetro condutividade teve uma oscilação, permanecendo praticamente constante, e ocorreu uma variação brusca na cor.

TABELA 3 – RESULTADO DO EXPERIMENTO PARA COMPROVAÇÃO DE RESULTADO.

Amostra	Tempo (min)	pH	Condutividade (μV)	Cor (uC)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	0	5,26	53	4836	3437,20
1	30	10,7	48,6	515	938,19

FONTE: ELABORADO PELO AUTOR.

TABELA 4 – RESULTADO DO EXPERIMENTO PARA COMPROVAÇÃO DE RESULTADO.

Amostra	Tempo (min)	pH	Condutividade (μV)	Cor (uC)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	0	5,3	73,7	4862	3084,66
1	30	10,8	69,8	460	887,02
2	60	10,9	57,1	457	895,55

FONTE: ELABORADO PELOS AUTORES.

A partir disso, optou-se em alterar a quantidade de sal introduzida no efluente para analisar a influência do mesmo na eletrofloculação. Em todos os dados anteriores, utilizou-se aproximadamente 15 gramas de sal, tendo-se os resultados a seguir, com uma quantidade de 10 gramas de sal aproximadamente.

TABELA 5 - RESULTADO DO EXPERIMENTO COM MENOR QUANTIA DE SAL.

Amostra	Tempo (min)	pH	Condutividade (μV)	Cor (uC)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	0	5,28	52,1	4836	2973,79
1	30	10,15	47,8	1002	884,18

FONTE: ELABORADO PELOS AUTORES.

As variáveis pH e condutividade não sofreram efeito, entretanto o parâmetro cor obteve um menor valor comparado ao experimento anterior, desta forma, a quantidade de sal, está associada com a eficiência da eletrofloculação, onde a amostra que utilizou 15 g de sal obteve mais eficiência que a que utilizou-se 10 g.

5. CONCLUSÃO

Comparando-se os resultados obtidos com a literatura, observa-se que os ensaios de eletrofloculação em batelada realizados em escala laboratorial apresentam resultados satisfatórios em eficiência de remoção dos particulados; desta forma apresentam-se como um tratamento de efluente de alta qualidade, baixo custo de montagem e operação, tempo de reação baixo.

A quantidade de sal utilizada está interligada com a eficiência da reação no parâmetro cor, onde observou-se que quanto maior a quantidade de sal, menor será a cor final do efluente.

Em conceitos de DQO, pode-se afirmar que ocorre uma diminuição brusca onde o efluente final teve aproximadamente uma medida 3,4 vezes menor que o efluente bruto.

Em poucos minutos de reação, pode-se notar visualmente que ocorre uma flotação de particulado, onde, através de uma simples filtração, os mesmos podem ser removidos do efluente; após filtrado, o fluido pode ser tratado mais facilmente, desta forma com um menor custo.

REFERENCIAS

BORBA, FERNANDO HENRIQUE et al. Avaliação da eficiência da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de indústrias de subprodutos avícolas. **Estudos Tecnológicos**, v. 6, n. 1, p. 36-47, jan./abr. 2010.

DALLAGO, R. M. et al. Eletrofloculação aplicada ao tratamento de Efluente de Laticínio. **Perspectiva**, Erechim. v.36, n.135, p.101-111, set. 2012.

LEANDRO FLECK et al. Utilização da técnica de eletrofloculação para o tratamento de efluentes têxteis: uma revisão. **Revista EIXO**, Brasília - DF, v.2 n.2, Jul./Dez. 2013.

LIBÂNIO, MARCELO. **Fundamentos de qualidade e tratamento da água**. 2ªed. Campinas, SP: Átomo, 2008.

MACHADO, FELIPE GOMES et al. **Eletrofloculação aplicada ao tratamento de água de produção**. XI Encontro da SBQ-Rio de Janeiro Universidade Federal Fluminense, 29 a 31 de outubro de 2007.

SANT' ANNA JUNIOR, GERALDO LIPPEL. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro, **Interciência**, 2010.

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PRATA E ÓXIDO DE COBRE IMPREGNADAS EM CARVÃO ATIVADO PARA APLICAÇÃO ANTIBACTERIANA NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Flávia Sayuri Arakawa¹, Maicon Ramon Bueno², Tássia Rhuna Tonial dos Santos³, Murilo Barbosa Andrade⁴, Marcela Fernandes Silva⁵, Rosângela Bergamasco⁶.

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

A saúde humana está associada a um suprimento de água potável segura, adequada e acessível. Porém, as alterações nos níveis de qualidade da água, desde as plantas de tratamento de água às torneiras do consumidor, têm se tornado um grande desafio na gestão da segurança da saúde. Portanto, intervenções para controlar e manter a qualidade microbiológica da água em níveis domésticos leva à necessidade da aplicação de tecnologias apropriadas de tratamento. Nesta pesquisa, o desenvolvimento de materiais antibacterianos a partir da modificação de carvão ativado com nanopartículas metálicas de prata (Ag) e óxido de cobre (CuO) foi avaliado em relação a atividade antibacteriana para aplicação no tratamento de água para consumo humano. Os materiais antibacterianos produzidos, C/Ag-CuO, foram caracterizados através de técnicas instrumentais como análises de BET e Difração de Raio-X (DRX). Os experimentos de atividade antibacteriana foram realizados em um sistema doméstico de purificação de água, utilizando filtros com leito de carvão ativado granular sem impregnação e com impregnação de nanopartículas de Ag e CuO nas concentrações de C/Ag0,5%CuO1,0%, C/Ag0,5% e C/CuO1,0%. Os materiais

1 Mestre em Engenharia Química e doutoranda do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <flaviasayuri@gmail.com>.

2 Mestre em Engenharia Química e professor do Departamento de Engenharia de Produção da Faculdade de Telêmaco Borba – e-mail: <mramonbueno@hotmail.com>.

3 Mestre em Engenharia Química e doutoranda do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <tassia_tonial@hotmail.com>.

4 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba – e-mail: <mubandrade@hotmail.com>.

5 5 Mestre em Química, Doutora em Química e pós-doutoranda do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <celafs@gmail.com>.

6 6 Mestre em Ciências de Alimentos, Doutora em Engenharia Química e professora do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <rosangela@deq.uem.br>.

produzidos foram avaliados em relação à eficiência de remoção de bactérias *Escherichia coli* da água. A eficiência antibacteriana dos meios filtrantes com prata e óxido de cobre em sinergia (C/Ag:CuO) foi superior a 4 log de redução de bactérias, melhorando a qualidade microbiológica da água para consumo humano.

Palavras-chave: Carvão ativado; Nanopartículas metálicas; Atividade antibacteriana; Tratamento de água.

ABSTRACT

Human health is associated with a supply of safe drinking water, suitable and accessible. However, changes in levels of water quality from the treatment plants water to consumers taps becomes the major challenge of health security management. Therefore, interventions to control and maintain the microbiological quality of water at household levels implies the application of appropriate treatment technologies. In this study, the development of antibacterial materials from modification of activated carbon with metallic nanoparticles of silver (Ag) and copper oxide (CuO) was assessed for application in drinking water treatment. The antibacterial materials produced, C/Ag-CuO, were characterized by instrumental techniques such as the BET analyzes and X-Ray Diffraction (XRD). Experiments were performed in a point of use drinking water purification system using filters with granular activated carbon bed without impregnation and impregnation with Ag and CuO nanoparticles in concentrations of C/Ag0,5%CuO1,0%, C/Ag0,5% and C/CuO1,0%. The produced materials were evaluated regarding to the removal efficiency of bacteria *Escherichia coli* of drinking water. The bacteriological efficiency of filter media with silver and copper oxide in synergism (C/Ag:CuO) was higher than 4 log of bacterial removal, improving the bacteriological quality of drinking water.

Keywords: Activated carbon; Metallic nanoparticles; Antibacterial activity; Drinking water treatment.

1. INTRODUÇÃO

Um dos fatores mais importantes para a melhoria e proteção da saúde humana é o acesso à água potável. Grande maioria da população mundial ainda encontra dificuldades no acesso à água em quantidade e qualidade suficiente. A qualidade da água pode ser comprometida devido a uma série de fatores como manutenção e monitoramento inadequado dos sistemas de tratamento de água, interrupções nos serviços e avarias na tubulação. Tais fatores podem resultar em padrões de água potável com baixa qualidade e riscos aos consumidores finais em relação às doenças transmitidas pela água, mesmo a partir de fontes de água tratada (Momba et al., 2006).

Alguns micro-organismos têm sido relacionados com surtos de doenças de veiculação hídrica por contaminação fecal de água potável. O principal indicador da qualidade sanitária da água potável são os coliformes, mais especificamente a *Escherichia coli*, que fazem parte da microbiota intestinal do homem e outros animais de sangue quente. Esses micro-organismos, quando detectados em uma amostra de água, fornecem evidência direta de contaminação fecal

recente, e por sua vez podem indicar a presença de outros micro-organismos patogênicos, especialmente protozoários e vírus entéricos (Pope et al., 2003; Hörman et al., 2004; McQuaig et al., 2006; Peter-Varbanets et al., 2009). *Escherichia coli* é responsável por patologias como pneumonias, meningites, infecções intestinais, diarreias moderadas a severas e pela síndrome hemolítica urêmica (SHU) em todos os grupos etários, levando o indivíduo à morte, quando o tratamento não é efetuado corretamente e em tempo hábil (Ziese et al., 1996).

A insegurança dos níveis de qualidade da água em relação ao controle do risco microbiológico, desde as plantas de tratamento de água às torneiras do consumidor, tem se tornado um grande desafio na gestão da segurança da saúde. Portanto, intervenções para controlar e manter a qualidade microbiológica da água em níveis domésticos leva à necessidade da aplicação de tecnologias apropriadas de tratamento (SU et al., 2009).

O carvão ativado tem sido reconhecido como um adsorvente eficiente no tratamento de água. Devido a sua elevada área superficial e estrutura porosa altamente desenvolvida, possui uma grande capacidade adsorvente para remover o sabor e o odor da água, eliminar contaminantes orgânicos e inorgânicos (Adhoum; Monser, 2002; Cheng et al., 2005; Hamdaoui; Naffrechoux, 2007). Porém, a capacidade de adsorção do carvão ativado para remover algumas espécies de poluentes, como os micro-organismos, pode ser impulsionada pela modificação com químicos adequados, melhorando as propriedades existentes do carvão ativado e proporcionando um sinergismo entre os químicos e o carvão (Henning; Schäfer, 1993).

Pequenas quantidades de metais ou traços de elementos metálicos atuam como agentes bactericidas no crescimento microbiano. Embora muitos metais sejam essenciais, todos eles podem ser tóxicos em algum nível. Os metais pesados como prata, mercúrio, zinco, cobre, ouro, alumínio, cobalto, níquel, ferro, platina são conhecidos como oligoelementos e desempenham funções essenciais em baixas concentrações, porém são tóxicos em elevadas concentrações (Choudhury; Srivastava, 2001).

O efeito antibacteriano das nanopartículas metálicas tem sido atribuído devido ao seu pequeno tamanho e a sua elevada área superficial em relação ao seu volume, o que lhes permite interagir próximas às membranas das bactérias (Morones et al., 2005). Nanopartículas metálicas com atividade antibacteriana podem ser imobilizadas e incorporadas em superfícies, as quais podem encontrar aplicações em várias áreas como, área médica, área de processamento de alimentos, catálise e tratamento de água (Ruparelia et al., 2008).

Com relação à atividade antimicrobiana frente aos agentes patógenos, como bactérias, vírus e fungos, a grande maioria dos estudos está relacionada às nanopartículas de prata e poucos micro-organismos apresentam resistência contra a mesma. As nanopartículas de prata apresentam ação contra uma ampla faixa de micro-organismos como bactérias (Gram-positivas/ Gram-negativas), fungos e vírus. Desde a antiguidade, a prata metálica vem sendo aplicada e estudada como agente bactericida, devido a sua eficiência e baixa toxicidade para as células humanas (Dastjerdi; Montazer, 2010). Diversos estudos em relação à atividade antimicrobiana da prata têm sido reportados (Bandyopadhyaya et al., 2008; Maioli et al., 2009; Zhao et al., 2013). A única desvantagem apresentada pela prata é seu custo, já que os sais de prata precursores necessários para a obtenção de prata metálica normalmente apresentam valor um pouco elevado.

Contudo, uma interessante alternativa às nanopartículas de prata metálica são as nanopartículas de cobre metálico, embora sejam menos eficazes que as de prata (Khare et al., 2014). O cobre apresenta custo muito inferior ao da prata, e é também muito eficaz em relação à eliminação de agentes patógenos. Estudos reportam a eficácia de nanopartículas de cobre metálico na atividade antibacteriana em relação à *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Salmonella*

enterica e *Staphylococcus aureus* (Rispoli et al., 2010; Shah et al., 2010; Arijit Kumar et al., 2012; Diaz-Visurraga et al., 2012). Portanto, compostos metálicos de cobre nanoparticulados apresentam potencial aplicação como agente antipatogênico na purificação de águas.

Para aumentar o efeito oligodinâmico, o cobre pode se combinar com a prata, resultando em um efeito sinérgico de desinfecção nas células bacterianas. Os íons cobre carregados positivamente distorcem a parede celular pela ligação a grupos de carga negativa, permitindo que íons prata entrem na célula, estes por sua vez ligam-se com o DNA, RNA, enzimas e proteínas celulares, causando lesão celular e morte (Hambidge, 2001).

Combinando as propriedades adsorventes do carvão ativado e as diferenciadas propriedades das nanopartículas metálicas, como a prata e óxidos metálicos de cobre, é possível produzir novos materiais que atendam a inúmeras aplicações para adsorção de contaminantes da água como corantes, metais pesados, moléculas orgânicas, e agentes patogênicos como bactérias e fungos (Kennedy et al., 2008; Molloy et al., 2008; Tuan et al., 2011; Mpenyana-Monyatsi et al., 2012).

Uma potencial aplicação dos materiais antibacterianos é a sua utilização para complementar os processos convencionais de tratamento de água (Shannon et al., 2008). Sistemas descentralizados podem ser utilizados como aparatos domésticos de tratamento ou pós-tratamento de água, e são especialmente úteis em áreas sem fornecimento de água tratada, ou até mesmo quando o sistema de tratamento existente não garante água em quantidade/qualidade suficiente (Peter-Varbanets et al., 2009).

O presente estudo tem como objetivo o desenvolvimento de um meio poroso filtrante a partir do carvão ativado modificado com nanopartículas metálicas de prata e óxido de cobre, e a avaliação destes materiais antibacterianos em filtros domésticos de purificação de água em relação à redução de bactérias *Escherichia coli* da água destinada ao consumo humano.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO MODIFICADO COM NANOPARTÍCULAS DE AG E CUO

Carvão ativado granular de coco de dendê (Bahiacarbon, Brasil), com granulometria entre 20x50 mesh, foi modificado utilizando a técnica de impregnação úmida seguida da impregnação sob vácuo. Os precursores utilizados para fornecer aos compostos metálicos de prata e óxido de cobre foram os sais de nitrato de prata (AgNO_3) e sulfato de cobre ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). As amostras foram preparadas em três concentrações diferentes: C/Ag0,5%CuO1%, C/Ag0,5% e C/CuO1% (m/m). Em um evaporador rotativo (Modelo 804, Marca Fisatom), as amostras foram mantidas sob mistura (20 rpm) a $T=60\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$. Em seguida, as amostras foram submetidas ao método de impregnação a vácuo a $T=100\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$. As amostras de foram secadas em estufa (Modelo SXCR/42, Marca Sterilifer) à temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$. Posteriormente, as amostras foram submetidas por um tratamento de decomposição térmica dos sais metálicos para obtenção das nanopartículas de prata e compostos metálicos de cobre à temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A caracterização estrutural foi realizada em Difratorômetro de Raio-X (Modelo D6000, Marca Shimadzu) através de análises de Difractometria de Raio-X (DRX). A técnica permite identificar as fases cristalográficas e/ou amorfas das microestruturas do carvão ativado granular após a impregnação. Os difratogramas de Raio-X das amostras foram obtidos com ângulos de difração variando na faixa dos valores de 2θ entre 20° a 80° a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$, com radiação monocromática Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$).

2.3. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

A caracterização textural do carvão ativado granular sem modificação (CA) e das amostras de carvão ativado modificado (C/Ag-CuO) foi realizada em um sistema de sorção de gases (Modelo Autosorb Nova 1200 Series, Marca Quantachrome). Das isotermas de adsorção/dessorção de N $_2$ a 77K foram obtidas propriedades como área superficial BET (S_{BET}) calculada usando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (Brunauer et al., 1938), área (S_m) e volume de microporos (V_m) determinada através do método de t de Halsey (Halsey, 1948) e a distribuição do tamanho de poros foi analisada pelo método DA (Dubinin-Astakhov) (Dubinin;Radushkevich, 1947).

2.4. EXPERIMENTOS DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

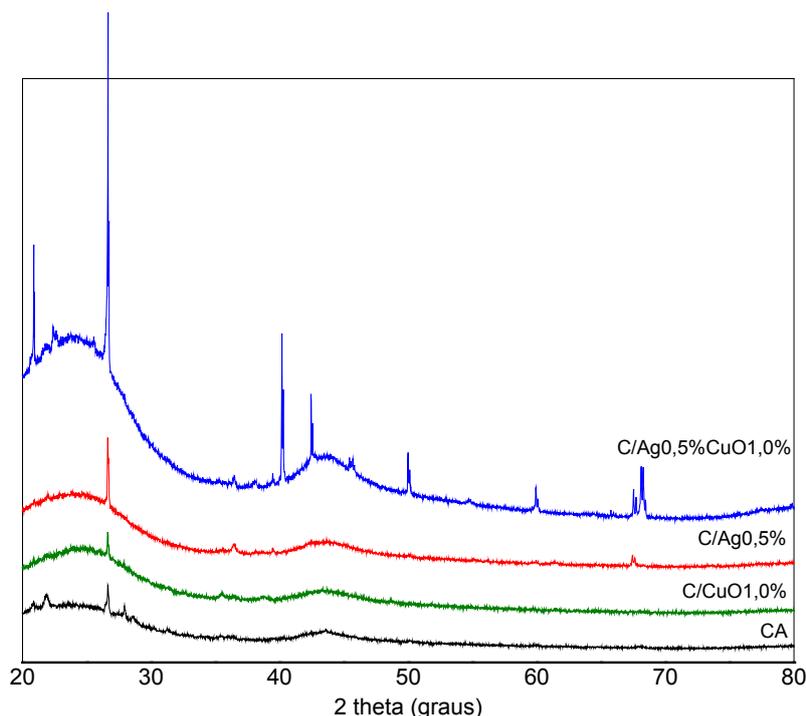
Os testes experimentais foram realizados em sistemas de purificação de água para uso doméstico. As amostras de C/Ag-CuO foram colocadas em cartuchos cilíndricos (90x72 mm). Os testes com os filtros de C/Ag-CuO foram realizados em duplicata e conforme a Norma Brasileira ABNT NBR 16098:2012 (ABNT, 2012) na condição de inicial (5%) e na final (95%) da sua vida útil do filtro, estipulando um volume de filtração de 600 L. Os testes de eficiência antibacteriana dos filtros com C/Ag-CuO foram avaliados por meio da percolação de água sintética preparada com a bactéria *Escherichia coli* (ATCC 11229) a uma concentração inicial de aproximadamente 10^5 – 10^6 UFC.100mL $^{-1}$ na água, sendo esta concentração inicial estabelecida pela ABNT NBR 16098:2012 como critério para avaliação de eficiência antibacteriana. As análises das amostras de água foram realizadas utilizando a técnica da membrana filtrante conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). A avaliação dos testes de eficiência antibacteriana foi realizada de acordo com a Norma Brasileira ABNT NBR 16098:2012 que estabelece um critério de eficiência antibacteriana mínima de redução de 2 log e de acordo com a legislação brasileira que estabelece o padrão de potabilidade de água para consumo humano, Portaria 2914:2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) que estabelece ausência de bactérias *Escherichia coli* em uma amostra de 100 mL de água.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

As fases cristalográficas da microestrutura das amostras CA, C/Ag0,5%CuO1%, C/Ag0,5% e C/CuO1% foram determinadas através dos difratogramas de raios-X e estão mostradas na Figura 1.

FIGURA 1 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO CA, C/Ag0,5%CuO1,0%, C/Ag0,5% E C/CuO1,0%



FORTE: XX

Na Figura 1, os difratogramas de todas as amostras produzidas indicaram a presença de picos de SiO_2 em $2\theta = 28,5^\circ$ e em $42,5^\circ$ presentes na composição do carvão ativado. As fases cristalográficas de SiO_2 também foram reportadas por (Zainudin et al., 2005) presentes no carvão de coco de dendê. Nos difratogramas dos carvões impregnados com nanopartículas metálicas foram encontrados planos com interferência da prata e de óxido de cobre. Observa-se que a prata impregnada no carvão foi convertida totalmente na sua forma metálica (Ag^0). Segundo (Hu et al., 1999; Huang et al., 2011), os sais de nitrato de prata se decompõem completamente por volta de 300°C , reduzindo e convertendo em óxidos de prata e/ou prata metálica. Os mesmos picos de prata estreitos, correspondentes a planos de prata metálica encontrados neste estudo, também foram reportados por outros autores, nos valores de 2θ de $38,1^\circ$ e $68,8^\circ$ (Park; Jang, 2003; Srinivasan et al., 2013; Zhao et al., 2013). O composto metálico cobre apenas foi identificado na forma de óxidos de cobre e não ocorrendo a conversão em cobre metálico, possivelmente, devido à decomposição do sulfato de cobre iniciar em temperaturas acima de 600°C . (Siriwardane et al., 1999). Os resultados obtidos foram coerentes ao encontrado por (LY Lam; Hu, 2003), onde os picos correspondentes aos valores de 2θ de $35,4^\circ$ correspondem a fase de óxido cúprico (CuO). Portanto, a temperatura de decomposição térmica a 350°C reduziu os sais de nitrato de prata e sulfato de cobre, obtendo nanopartículas de prata metálica (Ag^0) e óxidos de cobre (CuO) na superfície do carvão ativado na sua forma mais ativa como agente bactericida.

3.2. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

Os parâmetros da caracterização textural das amostras produzidas com carvão ativado sem impregnação e das amostras impregnadas com nanopartículas de prata e óxido de cobre, como a área superficial específica BET (S_{BET}), área de microporos (S_m), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (d_p) estão apresentados na Tabela 2.

TABELA 1 - PARÂMETROS TEXTURAIS DAS AMOSTRAS CA, C/Ag0,08%CuO1%, C/Ag0,08% E C/CuO1%

Amostra	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_m (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	d_p (nm)
CA	575	416	0,34	0,12
C/Ag0,5%CuO1,0%	572	455	0,32	0,12
C/Ag0,5%	520	496	0,31	0,11
C/CuO1,0%	543	479	0,32	0,11

De acordo com os dados mostrados na Tabela 2, nas amostras modificadas houve uma redução na área superficial (S_{BET}) e no volume total dos poros (V_p) quando comparadas com o carvão ativado sem impregnação (CA) com SBET ($575 \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)}$) e V_p ($0,34 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), isto provavelmente deve-se à incorporação de nanopartículas metálicas na sua estrutura, ocorrendo uma obstrução parcial dos poros do carvão original e diminuindo assim seu volume e área superficial (Goscianska et al., 2012). Porém, as impregnações com nanopartículas metálicas no CA aumentaram a área de microporos (S_m). No carvão CA a S_m foi de 72,34% da S_{BET} e para as outras amostras C/Ag0,5%CuO1% (79,54%) e C/Ag0,5% (95,38%) e C/CuO1% (88,21%), este aumento na área de microporos possivelmente pode ser devido à impregnação sob vácuo, que segundo (Yang;Qiu, 2010) o efeito da pressão no sistema contribui para o desenvolvimento da área superficial específica e do volume de poros no carvão ativado. De acordo com os valores do diâmetro das partículas (d_p) das amostras analisadas, observou-se que os materiais produzidos apresentaram poros com diâmetro entre 0,11 e 0,12 nm, ou seja, as amostras obtidas são predominantemente microporosas ($< 0,20 \text{ nm}$).

3.3. EXPERIMENTOS DE ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

Os experimentos de atividade antibacteriana, especificamente em relação à eficiência de redução de bactérias *Escherichia coli* da água, foram avaliados nos filtros com o carvão ativado sem modificação (CA) e nos filtros com o carvão ativado modificado (C/Ag0,5%CuO1,0%, C/Ag0,5% e C/CuO1,0%). Os testes foram realizados na condição inicial e com 95% da vida útil dos filtros e estão mostrados na Tabela 2, em termos de redução em log. A concentração inicial de *Escherichia coli* utilizada nos ensaios variou entre $2,70 \times 10^6$ a $8,80 \times 10^6$ UFC/100 mL, aproximadamente 6 log.

TABELA 2 - EFICIÊNCIA DE REDUÇÃO DE BACTÉRIAS ESCHERICHIA COLI DA ÁGUA DAS AMOSTRAS DE C/Ag0,5%Cu1% ,C/Ag0,5% E Cu1% EM COMPARAÇÃO COM A AMOSTRA CA.

Filtro	Condição inicial (log)	Condição de 95% (log)	Critério de eficiência bacteriológica NBR 16098/2012	Padrão de potabilidade Portaria 2914:2011 MS
CA	0,08	0,09	Redução mínima de 2 log	Ausência em 100 mL
C/Ag0,5%CuO1,0%	4,31	4,16		
C/Ag0,5%	1,26	1,07		
C/CuO1,0%	1,58	1,35		

Como mostrado na Tabela 2, a eficiência de redução de bactérias *Escherichia coli* da água foi consideravelmente superior nos filtros com as amostras de carvão ativado impregnado com C/Ag-CuO, quando comparada à eficiência do filtro com carvão ativado sem impregnação, CA

(0,08 log/ 0,09 log). O carvão ativado impregnado com a combinação das nanopartículas de prata e óxido de cobre (C/Ag0,5%CuO1,0%) mostrou uma eficiência bacteriológica de redução de bactérias *Escherichia coli* superior a 2 log de redução, na condição inicial (5,31 log) e na condição de 95% (4,46 log) da vida útil dos filtros, e pode ser considerado eficiente em relação ao critério de eficiência bacteriológica de acordo com o a ABNT 16098/2012 e também de acordo com o padrão de potabilidade exigido pela Portaria 2914:2011. A elevada eficiência bacteriológica obtida na amostra modificada (C/Ag0,5%CuO1,0%) pode ser explicada devido à pontencialização do efeito oligodinâmico na ação sinérgica das nanopartículas de prata e óxido de cobre. As reduções bacteriológicas na condição de 95% da vida útil dos filtros mostraram uma menor eficiência em relação à condição inicial. Essas menores reduções, segundo Mpenyana-Monyatsi et al.(2012) e Zhao et al., (2013) provavelmente deve-se a menor quantidade de metais presentes no carvão durante a percolação dos 570 L de água de abastecimento, ocasionada pela lixiviação das nanopartículas de prata e óxido de cobre fracamente adsorvidos na superfície do carvão.

A atividade antibacteriana das nanopartículas de prata e do óxido de cobre foi avaliada individualmente a fim de verificar seu efeito oligodinâmico na ação sinérgica. O filtro com C/Ag0,5% mostrou uma eficiência bacteriológica menor (1,26 log/ 1,07 log) em relação ao filtro com C/Cu1% (1,58 log/ 1,35 log) e ambos os filtros não alcançaram a eficiência bacteriológica mínima exigida pela ABNT NBR 16098/2012 estabelecida em 2 log de redução. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se novamente que o efeito antibacteriano foi devido à ação sinérgica das nanopartículas de prata e óxido de cobre. Nota-se que apesar das nanopartículas de prata serem conhecidas por suas propriedades antibacterianas, mesmo na presença de pequenos, as nanopartículas de compostos metálicos de cobre mostraram uma elevada atividade antibacteriana, mas vale ressaltar que a concentração de compostos de cobre impregnada foi maior que a de prata. Neste estudo, as nanopartículas de cobre mostraram como um agente com potencial atividade antibacteriana e como o custo dos precursores para obtenção de compostos metálicos de cobre é economicamente mais viável que os precursores da prata, a substituição e/ou diminuição dos compostos metálicos de prata por compostos metálicos de cobre na produção de carvão ativado modificado pode ser uma alternativa que acarretará na redução de custos na produção destes materiais.

4. CONCLUSÃO

As características texturais do carvão ativado original foram modificadas após o processo de impregnação de metais em solução aquosa e subsequente evaporação a vácuo. Houve a obstrução parcial dos poros, diminuição do volume e da área superficial e o aumento da microporosidade após a impregnação das nanopartículas de Ag e CuO na superfície do carvão ativado. Os filtros com o carvão ativado impregnado com as nanopartículas de Ag e CuO em sinergia (C/Ag0,5%CuO1,0%) mostraram elevada atividade antibacteriana em relação à redução de *Escherichia coli* da água (> 2 log), proporcionando uma melhoria na qualidade microbiológica da água.

5. AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro. À empresa de purificadores de água Purific, Maringá-PR, pela parceria nesta pesquisa. E ao o Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) pela realização das análises de Difração de Raio-X (DRX).

REFERÊNCIAS

- ADHOUM, N.; MONSER, L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.41, p.17-21, 2002.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water wastewater**. 21ed. Washington: APHA, 2005.
- ARIJIT KUMAR, C. et al. A simple robust method for synthesis of metallic copper nanoparticles of high antibacterial potency against E. coli. **Nanotechnology**, n.23, p.85-103, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16098 - **Aparelho para melhoria da qualidade da água para consumo humano – Requisitos e métodos de ensaio**. ABNT, 1 ed., 34 p, 2012.
- BANDYOPADHYAYA, R.; SIVAIHAH, M. V.; SHANKAR, P. Silver-embedded granular activated carbon as an antibacterial medium for water purification. **Journal of chemical technology and biotechnology**, n. 83, p. 1177-1180, 2008.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914: Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 25 dez. 2011.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, n. 60, p. 309-319, 1938.
- CHENG, W.; DASTGHEIB, S. A.; KARANFIL, T. Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons. **Water research**, n. 39, p. 2281-2290, 2005.
- CHOUDHURY, R.; SRIVASTAVA, S. Zinc resistance mechanisms in bacteria. **Current Science**, n. 81, p. 768-775, 2001.
- DASTJERDI, R.; MONTAZER, M. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, n. 79, p. 5-18, 2010.
- DIAZ-VISURRAGA, J. et al. Study on antibacterial alginate-stabilized copper nanoparticles by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy. **International Journal of Nanomedicine**, n.7, p. 3597-3612, 2012.
- DUBININ, M.; RADUSHKEVICH, L. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Chem. Zentr**, n. 1, p. 875, 1947.
- GOSCIANSKA, J. et al. The influence of silver on the physicochemical and catalytic properties of activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, n. 189, p. 422-430, 2012.
- HALSEY, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. **The Journal of Chemical Physics**, n. 16, p. 931-937, 1948.
- HAMBIDGE, A. Reviewing efficacy of alternative water treatment techniques. **Health Estate**, n. 55, p. 23-25, 2001.

- HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, n. 147, p. 381-394, 2007.
- HENNING, K.-D.; SCHÄFER, S. Impregnated activated carbon for environmental protection. **Gas separation & purification**, n. 7, p. 235-240, 1993.
- HÖRMAN, A. et al. Campylobacter spp., Giardia spp., Cryptosporidium spp., noroviruses, and indicator organisms in surface water in southwestern Finland, 2000-2001. **Applied and environmental microbiology**, n.70, p. 87-95, 2004.
- HU, X. et al. Copper/activated carbon as catalyst for organic wastewater treatment. **Carbon**, n. 37, p. 631-637, 1999.
- HUANG, X. et al. Synthesis of confined Ag nanowires within mesoporous silica via double solvent technique and their catalytic properties. **Journal of colloid and interface science**, n. 359, p. 40-46, 2011.
- KENNEDY, L. J. et al. Copper impregnated mesoporous activated carbon as a high efficient catalyst for the complete destruction of pathogens in water. **Environmental Progress**, n. 27, p. 40-50, 2008.
- KHARE, P.; SHARMA, A.; VERMA, N. Synthesis of phenolic precursor-based porous carbon beads in situ dispersed with copper–silver bimetal nanoparticles for antibacterial applications. **Journal of colloid and interface science**, n. 418, p. 216-224, 2014.
- LY LAM, F.; HU, X. A new system design for the preparation of copper/activated carbon catalyst by metal-organic chemical vapor deposition method. **Chemical engineering science**, n. 58, p. 687-695, 2003.
- MAIOLI, C. et al. Removal of radioisotopes in solution and bactericidal/bacteriostatic sterilising power in activated carbon and metal silver filters. **Environmental toxicology and pharmacology**, n. 27, p. 49-53, 2009.
- MCQUAIG, S. M. et al. Detection of human-derived fecal pollution in environmental waters by use of a PCR-based human polyomavirus assay. **Applied and environmental microbiology**, n. 72, p. 7567-7574, 2006.
- MOLLOY, S. L. et al. The use of copper and silver in carbon point-of-use filters for the suppression of Legionella throughput in domestic water systems. **Journal of Applied Microbiology**, n. 104, p. 998-1007, 2008.
- MOMBA, M. et al. Safe drinking water still a dream in rural areas of South Africa. Case Study: The Eastern Cape Province. **Water SA**, n. 32, 2006.
- MORONES, J. R. et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, n. 16, p. 2346, 2005.
- MPENYANA-MONYATSI, L. et al. Cost-effective filter materials coated with silver nanoparticles for the removal of pathogenic bacteria in groundwater. **International journal of environmental research and public health**, n. 9, p. 244-271, 2012.

- PARK, S.-J.; JANG, Y.-S. Preparation and characterization of activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 261, p. 238-243, 2003.
- PETER-VARBANETS, M. et al. Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology. **Water Research**, n. 43, p. 245-265, 2009.
- POPE, M. L. et al. Assessment of the effects of holding time and temperature on Escherichia coli densities in surface water samples. **Applied and environmental microbiology**, n. 69, p. 6201-6207, 2003.
- RISPOLI, F. et al. Understanding the toxicity of aggregated zero valent copper nanoparticles against Escherichia coli. **Journal of Hazardous Materials**, n. 180, p. 212-216, 2010.
- RUPARELIA, J. P. et al. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. **Acta Biomaterialia**, n. 4, p. 707-716, 2008.
- SHAH, V. et al. Influence of iron and copper nanoparticle powder on the production of lignocellulose degrading enzymes in the fungus Trametes versicolor. **Journal of Hazardous Materials**, n. 178, p. 1141-1145, 2010.
- SHANNON, M. A. et al. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**, n. 452, p. 301-310, 2008.
- SIRIWARDANE, R. V. et al. Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study. **Applied Surface Science**, n. 152, p. 219-236, 1999.
- SRINIVASAN, N. R.; SHANKAR, P. A.; BANDYOPADHYAYA, R. Plasma treated activated carbon impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection. **Carbon**, n. 57, p. 1-10, 2013.
- SU, F. et al. Performance of microbiological control by a point-of-use filter system for drinking water purification. **Journal of Environmental Sciences**, n. 21, p. 1237-1246, 2009.
- TUAN, T. Q. et al. Preparation and properties of silver nanoparticles loaded in activated carbon for biological and environmental applications. **Journal of Hazardous Materials**, n. 192, p. 1321-1329, 2011.
- YANG, J.; QIU, K. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. **Chemical Engineering Journal**, n. 165, p. 209-217, 2010.
- ZAINUDIN, N. F. et al. Study of adsorbent prepared from oil palm ash (OPA) for flue gas desulfurization. **Separation and Purification Technology**, n. 45, p. 50-60, 2005.
- ZHAO, Y. et al. Antibacterial action of silver-doped activated carbon prepared by vacuum impregnation. **Applied Surface Science**, n. 266, p. 67-72, 2013.
- ZIESE, T. et al. Surto de Escherichia coli O157 na Suécia. **Relatórios de investigação de surtos**, v.1, n.16, 1996.

CARVÃO ATIVADO MODIFICADO COM COMPOSTOS METÁLICOS NANOPARTICULADOS: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Flávia Sayuri Arakawa¹, Maicon Ramon Bueno², Tássia Rhuna Tonial dos Santos³ Murilo Barbosa de Andrade⁴, Quelen Letícia Shimabuku⁵; Marcela Fernandes Silva⁶; Paulo Henrique Souza Almeida⁷; Priscila Ferri Codebella⁸; Rosângela Bergamasco⁹

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

Carvão ativado foi modificado a partir da impregnação de compostos metálicos nanoparticulados de prata e óxido de cobre. A influência da impregnação com os compostos metálicos no carvão ativado foi verificada através das análises de caracterização dos meios porosos. A caracterização textural foi realizada através das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K, área superficial específica (S_{BET}), área de microporos (S_m) e volume de microporos (V_m) pelo método t, distribuição de tamanho de poros pelo método DA. A caracterização estrutural foi realizada por análises de Difractometria de Raio-X (DRX) para identificar as fases cristalográficas presentes na estrutura

- 1 Mestre em Engenharia Química e doutoranda em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <flaviasayuri@gmail.com>.
- 2 Mestre em Engenharia Química e professor do Departamento de Engenharia de Produção da Faculdade de Telêmaco Borba – e-mail: <mramonbueno@hotmail.com>.
- 3 Mestre em Engenharia Química e doutoranda em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <tassia_tonial@hotmail.com>.
- 4 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba – e-mail: <mubandrade@hotmail.com>.
- 5 Mestre em Engenharia Química e doutoranda em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <le.shimabuku@gmail.com>.
- 6 Mestre em Química, Doutora em Química e pós-doutoranda do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <celafs@gmail.com>.
- 7 Mestre em Engenharia Química, Doutor em Engenharia Química e pós-doutorando do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <phsoal@yahoo.com.br>.
- 8 Mestre em Engenharia Agrícola e doutoranda em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <pricoldebella@gmail.com>.
- 9 Mestre em Ciências de Alimentos, Doutora em Engenharia Química e professora do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <rosangela@deq.uem.br>.

do carvão ativado após a modificação. A caracterização morfológica dos meios porosos foi realizada por Microscopia eletrônica de varredura (MEV). A modificação do carvão ativado com compostos metálicos alterou suas características texturais, estruturais e morfológicas originais mostrando uma microporosidade bem desenvolvida.

Palavras-chave: Carvão ativado; Nanopartículas metálicas; Caracterização.

ABSTRACT

Activated carbon was modified by impregnation with metallic compounds of silver and copper oxide nanoparticles. The influence of impregnation with metallic compounds on activated carbon was evaluated by analyzes of porous media characterization. The textural characterization was performed through adsorption and desorption isotherms of N_2 at 77 K, specific surface area (S_{BET}), micropore area (S_m) and micropore volume (V_m) by t method, pore size distribution by DA (Dubinin-Astakhov) method. Structural characterization was performed by analysis of X-ray diffraction (XRD) to identify crystalline phases present in the structure of the activated carbon after modification. Morphological characterization of porous media was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The modification of activated carbon with metallic compounds changed their original textural, structural and morphological characteristics showing a well-developed microporosity.

Keywords: Activated carbon; Metallic nanoparticles; Characterization.

1. INTRODUÇÃO

Carvão ativado é um material de base carbonácea que contém uma estrutura de poros interna bem desenvolvida. O carvão ativado pode ser produzido a partir de uma variedade de materiais ricos em carbono, como madeira, carvão, lignite e casca de coco. A alta área superficial, grande porosidade, a estrutura de poros bem desenvolvida consistindo de micro, meso e macroporos, assim como os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado fazem dele um material versátil com inúmeras aplicações em diversas áreas, principalmente nos processos ambientais (BHATNAGAR et al., 2013).

A maior parte da superfície do carvão ativado é interna e sua estrutura é definida pela distribuição espacial dos átomos ou íons que constituem o sólido. A textura é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos do material poroso e determina sua porosidade. A maior parte das aplicações do adsorvente requer um grande volume de poros de pequeno diâmetro e o controle da distribuição do tamanho dos poros e a sua afinidade superficial do carvão ativado são importantes aspectos na sua preparação. Devido à importância da distribuição de poros é necessário caracterizar a estrutura porosa do carvão ativado, e para isso existem várias técnicas, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas (DIAZ et al., 1999).

1.1. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

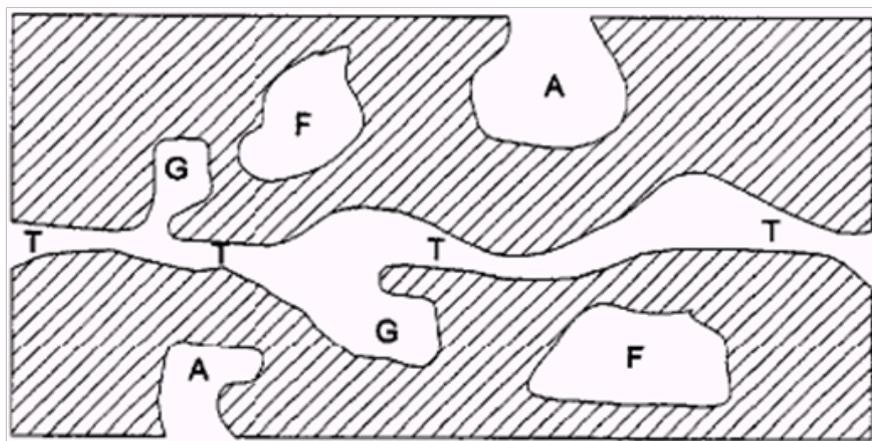
Os parâmetros da caracterização textural (área superficial específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição dos tamanhos de poros) são normalmente determinados a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor ou gás. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona à temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa (FIGUEIREDO et al., 2007).

O termo porosidade significa o volume específico de todos os poros (volume dos poros por grama do adsorvente). A forma e a dimensão do poro do carvão ativado são propriedades importantes na avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material (AYGÜN et al., 2003).

Com base nas propriedades de adsorção, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) estabelece uma classificação para os poros (Sing, 1985).

Quanto à forma, utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos que se comunicam com a superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado, conforme representado na Figura 1. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte.

FIGURA 1 - DIFERENTES TIPOS DE POROS EM UM SÓLIDO QUANTO À FORMA: (T) PORO DE TRANSPORTE, (A) PORO ABERTO, (F) PORO FECHADO E (G) PORO TIPO GAIOLA



FONTE:

Quanto à dimensão dos poros, baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC propõe a seguinte classificação de poros, dependendo do tamanho do diâmetro como apresentada na Tabela 1.

TABELA 1 - CLASSIFICAÇÃO DE POROS DE ACORDO COM O DIÂMETRO MÉDIO (d_p)

Tipos de poros	Diâmetro (nm)
Microporos	$d_p < 0,20$
Mesoporos	$0,20 < d_p < 50$
Macroporos	$d_p > 50$

FONTE:

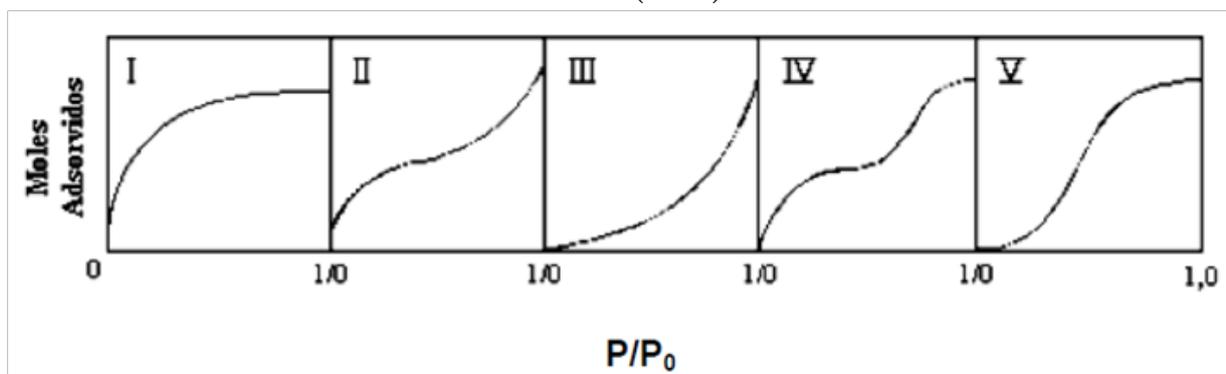
Microporos: com diâmetro médio menor que 0,20 nm, contribuem para a maior parte da área superficial e proporcionam alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.

Mesoporos: com diâmetro médio entre 0,20 a 50 nm, são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, e proporcionam a maioria da área superficial específica para carvões impregnados com produtos químicos.

Macroporos: com diâmetro médio maior que 50 nm, são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é permitir que as moléculas do adsorbato passem rapidamente para os poros menores situados mais profundamente dentro da partícula do carvão ativado.

Diversos métodos são utilizados atualmente para determinar a distribuição de poros presentes na superfície interna do carvão ativado (BANSAL; GOYAL, 2010). Para tal caracterização, uma das técnicas mais utilizada é a de adsorção e dessorção física de gases e vapores. Adsorção física é o processo predominante para um gás, com pressão de vapor de saturação P_0 . A pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 . A quantidade adsorvida pode ser expressa pela massa de gás ou volume produzido nas Condições Normais de Temperatura e Pressão - CNTP (cm^3) por unidade de adsorvente (g). O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as isotermas conhecidas, porém, todas são variações das cinco principais, que foram sugeridas em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller (classificação BET) (BRUNAUER et al., 1938) e são apresentadas na Figura 2.

FIGURA 2- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO CLASSIFICADAS POR BRUNAUER, EMMET E TELLER (BET)



FONTE: BRUNAUER; EMMET; TELLER (1938)

A isoterma do Tipo I está relacionada com a adsorção em microporos, a região da curva apresenta-se praticamente vertical, devido à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 2 nm, que corresponde à monocamada completa. A isoterma do Tipo II é indicativa do processo de adsorção em multicamadas, sugerindo a presença de adsorbente não poroso ou macroporoso. A isoterma do Tipo III é relativamente rara, onde a adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas em sistemas contendo macro e mesoporos. Quanto às isotermas do Tipo IV e V, estas fornecem informações sobre a estrutura dos mesoporos através da histerese, que é a não sobreposição da seção da adsorção e da dessorção. Este fenômeno é comum na dessorção de vapores condensados em carvão ativado. E a isoterma do Tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme e é bastante rara, onde a adsorção ocorre em etapas.

Com relação à determinação da área superficial específica de materiais sólidos, o método BET é o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial específica

de materiais sólidos. Este método consiste na determinação da área superficial específica de sólidos, empregando técnicas de adsorção física de nitrogênio na temperatura do seu ponto de ebulição, aproximadamente 77K (QUANTACHROME, 2002).

Para a determinação da área e volume de microporos na presença de mesoporos, o método t de Halsey é normalmente utilizado (HALSEY, 1948). Esta técnica envolve a medida do nitrogênio adsorvido pela amostra em diferentes valores de baixas pressões. O procedimento é o mesmo aplicado na determinação da área BET, mas esta técnica tem sua faixa de pressões ampliada para pressões mais altas, permitindo o cálculo da matriz ou da área externa superficial, ou seja, a parte não-microporosa do material.

A distribuição de tamanho ou de volume de poros em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. Contudo, a isoterma de dessorção geralmente se torna mais apropriada do que a isoterma de adsorção para a avaliação da distribuição de tamanho de poro de um dado material. A isoterma de dessorção, para um mesmo volume de gás, apresenta pressões relativas menores, resultando em uma energia de ativação mais baixa, ou seja, mais próxima da estabilidade termodinâmica real (QUANTACHROME, 2002).

Para materiais microporos com distribuições heterogêneas ou carvões fortemente ativados, o método de Dubinin-Radushkevich (DR) falha na linearização dos dados de adsorção (DUBININ, 1960). O método de Dubinin-Astakhov (DA) é a forma generalizada da equação de Dubinin-Radushkevich e é utilizado para ajustar dados para microporos heterogêneos (STOECKLI, 1990).

1.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

1.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Os métodos cristalográficos podem determinar como a estrutura molecular está arranjada. Na maior parte dos sólidos os átomos estão ordenados em planos cristalinos e separados por distâncias de mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda de raios-X. Quando um feixe de raios-X é incidido sobre os cristais, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, interagindo com os átomos presentes e desencadeando o fenômeno da difração, técnica conhecida por difração de raios-X (DRX). O padrão de difração de um material identifica a estrutura da fase cristalina, considerando que o metal está cristalino, apresenta partículas suficientemente grandes e tem um padrão de difração que não pode ser mascarado pelo suporte.

Metais suportados isoladamente adotam sua estrutura nativa quando formam cristais suficientemente grandes. A situação é mais complexa quando mais de um metal está presente. Nestes casos, uma ou mais fases mistas podem se formar, ou um metal pode estar cristalino e o outro não. A substância sólida se apresenta sob duas formas: (a) amorfa, onde os átomos estão arranjos de forma aleatória, muito similar à aleatoriedade encontrada nos líquidos; (b) cristalina, onde os átomos estão arranjos em um padrão regular e são determinados por três dimensões do cristal (ALBERS et al., 2002).

1.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

1.3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a técnica mais indicada para a visualização de diversos materiais devido ao aumento que essa técnica proporciona e é baseada

no princípio das interações elétrons-matéria, capaz de produzir imagens da superfície de uma amostra (DUARTE et al., 2003). O MEV permite a observação direta de algumas mudanças na microestrutura da superfície dos carvões ativados que podem ocorrer devido às modificações químicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR MODIFICADO COM COMPOSTOS METÁLICOS NANOPARTICULADOS

Carvão ativado granular de coco de dendê (Bahiacarbon, Brasil) com granulometria entre 20x50 mesh, foi modificado utilizando a técnica de impregnação úmida seguido da impregnação sob vácuo. Os precursores utilizados para fornecer os compostos metálicos de prata e óxido de cobre foram os sais de nitrato de prata (AgNO_3) e sulfato de cobre ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). As amostras foram preparadas em três concentrações diferentes: C/Ag0,5%CuO1%, C/Ag0,5% e C/CuO1% (m/m). Em um evaporador rotativo (Modelo 804, Marca Fisatom), as amostras foram mantidas sob mistura (20 rpm) a $T=60^\circ\text{C}/24\text{ h}$. Em seguida, as amostras foram submetidas ao método de impregnação a vácuo a $T=100^\circ\text{C}/1\text{ h}$. As amostras foram secas em estufa (Modelo SXCR/42, Marca Sterilifer) a temperatura de $80^\circ\text{C}/24\text{ h}$. Posteriormente, as amostras foram submetidas por um tratamento de decomposição térmica dos sais metálicos para obtenção das nanopartículas de prata e compostos metálicos de cobre a temperatura de 350°C .

2.2. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

A caracterização textural do carvão ativado granular sem modificação (CAG) e das amostras de carvão ativado modificado (C/Ag-Cu) foi realizada em um sistema de sorção de gases (Modelo Autosorb Nova 1200 Series, Marca Quantachrome). Das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K foram obtidas propriedades como área superficial BET (S_{BET}) calculada usando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BRUNAUER, EMMETT, TELLER et al., 1968), área (S_m) e volume de microporos (V_m) determinada através do método de t de Halsey (HALSEY, 1948) e a distribuição do tamanho de poros foi analisada pelo método DA (Dubinin-Astakhov) (DUBININ, RADUSHKEVICH, 1947).

2.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A caracterização estrutural foi realizada em Difrátômetro de Raio-X (Modelo D6000, Marca Shimadzu) através de análises de Difração de Raio-X (DRX). A técnica permite identificar as fases cristalográficas e/ou amorfas das microestruturas do carvão ativado granular após a impregnação. Os difratogramas de Raios-X das amostras foram obtidos com ângulos de difração variando na faixa dos valores de 2θ entre 20° a 80° a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$, com radiação monocromática Cu- $K\alpha$ ($\lambda = 0.15418\text{ nm}$).

2.4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A morfologia da superfície das amostras de carvão ativado foi visualizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens eletrônicas de varredura do carvão ativado foram

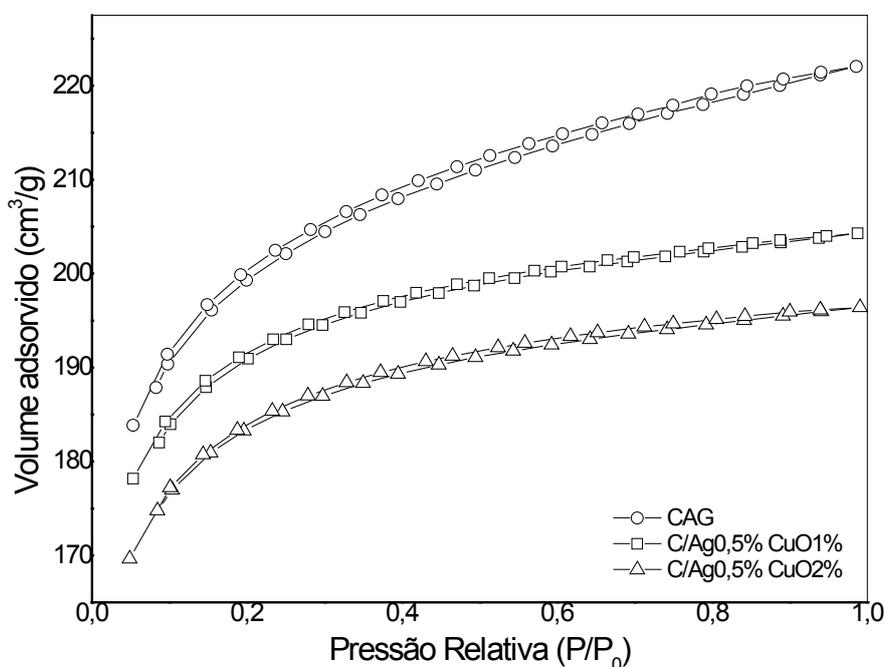
obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu SS-550) operando com uma fonte de elétrons de 15 kV. As amostras foram depositadas sobre a superfície de uma fita adesiva dupla face, aderida ao porta-amostra de alumínio e metalizadas com uma camada de ouro através de um metalizador.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K do carvão ativado sem impregnação (CAG) e das amostras de carvão ativado impregnado com metais, C/Ag0,5%CuO1% e C/Ag0,5%CuO2% estão mostradas na Figura 3. As curvas são descritas pelo volume de gás nitrogênio adsorvido (ou dessorvido) (V) em função da pressão relativa (P/P_0).

FIGURA 3 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N_2 DO CAG, C/Ag0,5%CuO1% E C/Ag0,5%CuO2%

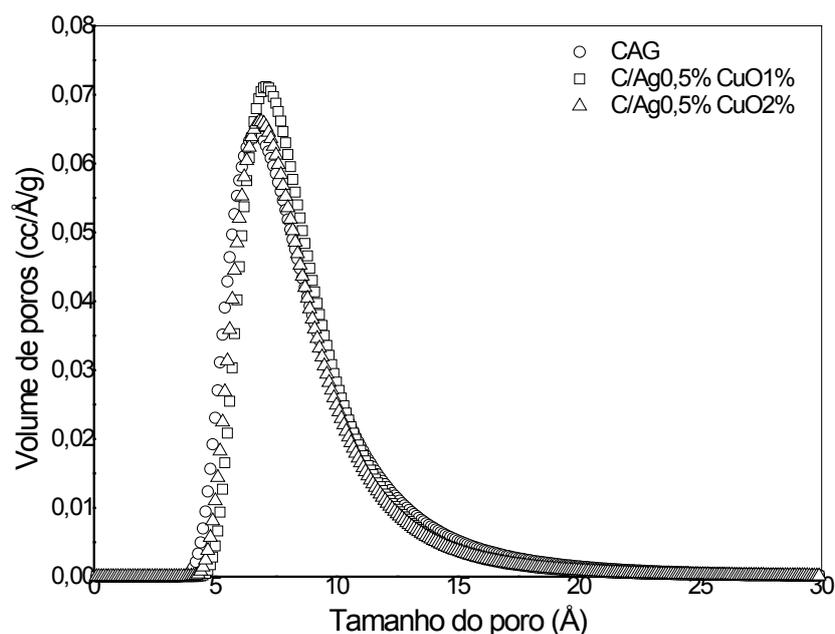


FONTE:

As isotermas de adsorção e dessorção das amostras de CAG, C/Ag0,5%CuO1% e C/Ag0,5%CuO2%, mostradas da Figura 3, apresentaram curvas do Tipo I, que segundo a classificação BET é característica de sólidos microporosos. Resultados semelhantes foram reportados por (AYGÜN et al., 2003; EL-HENDAWY et al., 2008).

Para a análise da distribuição de tamanho de poros, o método DA (Dubinin-Astakhov) ajusta-se bem aos dados de distribuição de microporos. A Figura 4 mostra a representação gráfica da distribuição do tamanho de poros das amostras CAG, C/Ag0,5%CuO1% e C/Ag0,5%CuO2%.

FIGURA 4 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS DO CAG, C/Ag0,5%CuO1% E C/Ag0,5%CuO2% PELO MÉTODO DA ((DUBININ-ASTAKHOV)



FORTE:

A Figura 4 mostra as curvas de distribuição do tamanho das amostras CAG, C/Ag0, 5%CuO1% e C/Ag0, 5%CuO2%. O carvão ativado sem impregnação (CAG) apresentou grande quantidade de poros na faixa entre 4,7 a 12,8 Å e as amostras C/Ag0,5%CuO1% e C/Ag0,5%CuO2% apresentaram poros na faixa entre 4,0 a 13,4 Å. Portanto, a distribuição de poros é predominantemente de sólidos microporosos, possuindo tamanho de poros inferior a 20 Å, conforme a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) (SING, 1985).

As informações sobre os parâmetros texturais das amostras CAG, C/Ag0, 5%CuO1% e C/Ag0,5%CuO2% estão apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2 - PARÂMETROS TEXTURAIIS DAS AMOSTRAS CAG, C/Ag0,5%CuO1% E C/Ag0,5%CuO2%

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_m (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	V_m/V_p	D_p (Å)
CAG	575	416	0,34	0,32	0,94	12,0
C/Ag0,5%CuO2%	543	422	0,32	0,24	0,75	11,6
C/Ag0,5%CuO1%	520	404	0,30	0,23	0,77	11,6

S_{BET} = ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE BET; S_m = ÁREA DE MICROPOROS; V_p = VOLUME TOTAL DOS POROS; V_m = VOLUME DE MICROPOROS; V_m/V_p = RELAÇÃO DO GRAU DE POROSIDADE E D_p = DIÂMETRO MÉDIO DO PORO

FORTE:

De acordo com os dados obtidos na Tabela 2, nas amostras modificadas houve uma redução da S_{BET} quando comparada com o carvão ativado sem impregnação (CAG) com S_{BET} (575 m^2/g), isto provavelmente ocorreu devido a incorporação de metais na sua estrutura que alterou a estrutura de poros do carvão.

Uma redução da área SBET também foi reportado por (MAROTO-VALER et al., 2004) que obtiveram redução da área superficial BET dos carvões impregnados com ferro e cobre e atribuem o processo de impregnação de metais como resultado de obstruções na entrada dos microporos, levando a uma diminuição da área superficial específica do carvão.

As impregnações com metais no CAG aumentaram a área de microporos, S_m . No carvão CAG a S_m foi de 72,34% da S_{BET} e para as outras amostras C/Ag0,5%CuO2%, 77,69%, e C/Ag0,5%CuO1%, 77,71%. Este aumento na área de microporos possivelmente pode ser devido à impregnação a vácuo, pois, segundo (GOSCIANKA et al., 2012), o efeito da pressão no sistema contribui para o desenvolvimento da área superficial e dos poros do carvão ativado.

Em todos os meios porosos houve a redução do volume total do poro, V_p , para a amostra C/Ag0,5%CuO2% (11,76 %) e na amostra C/Ag0,5%CuO1% (5,88 %). Este fenômeno pode ser justificado devido à obstrução parcial dos poros do carvão original diminuindo assim seu volume e área superficial, resultante da interação entre os metais adicionados e o carvão ativado (GOSCIANKA et al., 2012).

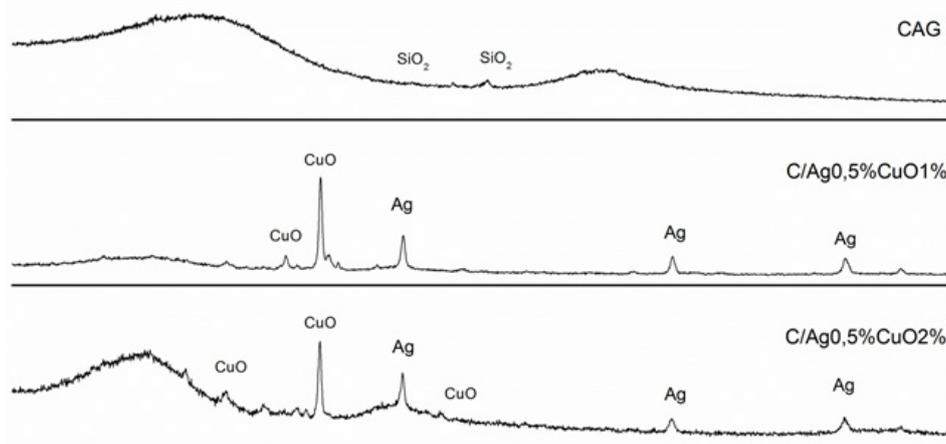
A relação entre V_m/V_p é utilizada para avaliar os parâmetros texturais juntamente com o grau de porosidade. Pode-se observar que a relação V_m/V_p diminuiu em todos os carvões, confirmando que a impregnação de metais aumentou a microporosidade do carvão. De acordo com (YANG; QIU, 2010) a microporosidade bem desenvolvida obtida nos carvões ativados impregnados é devido à impregnação a vácuo e está relacionada com a pressão do sistema. Os valores de D_p , da Tabela 2, confirmam esta tendência, na qual é possível verificar que todos os carvões possuem poros na região de microporos, com diâmetro inferior a 0,20 nm.

3.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

As fases cristalográficas da microestrutura das amostras CAG, C/Ag0,5%CuO1% e C/Ag0,5%CuO2% foram determinadas através dos difratogramas de Raio-X e estão mostradas na Figura 5.

Os picos indicados na Figura 5, com os correspondentes elementos presentes nas amostras e seus respectivos valores de 2θ , estão de acordo com os difratogramas obtidos do equipamento e as suas atribuições foram obtidas através do banco de dados do software JCPDS. O difratograma do carvão ativado sem impregnação de metais (CAG) indicou a presença de planos de carbono e carbono grafite localizados em ângulos de 2θ próximos a $25,43^\circ$ e $59,63^\circ$, respectivamente. A localização e a amplitude destes picos de difração indicam que o carvão ativado apresenta estrutura interplanar desordenada de carbono, tendo em vista que picos de difração largos são considerados de natureza amorfa de carbono (ZHANG et al., 2004). Observa-se a formação da cristobalita, com pequeno pico centrado em 2θ de 50° , devido a cristalização do SiO_2 presente na composição do carvão ativado. As fases cristalográficas de SiO_2 também foram reportadas por (ZAINUDIN et al., 2005) presentes no carvão de casca de coco de dendê.

FIGURA 5 -DIFRATOGRAMAS DE DRX DO CAG, C/AG0,5%CUO1% E C/AG0,5%CUO2%.



FONTE:

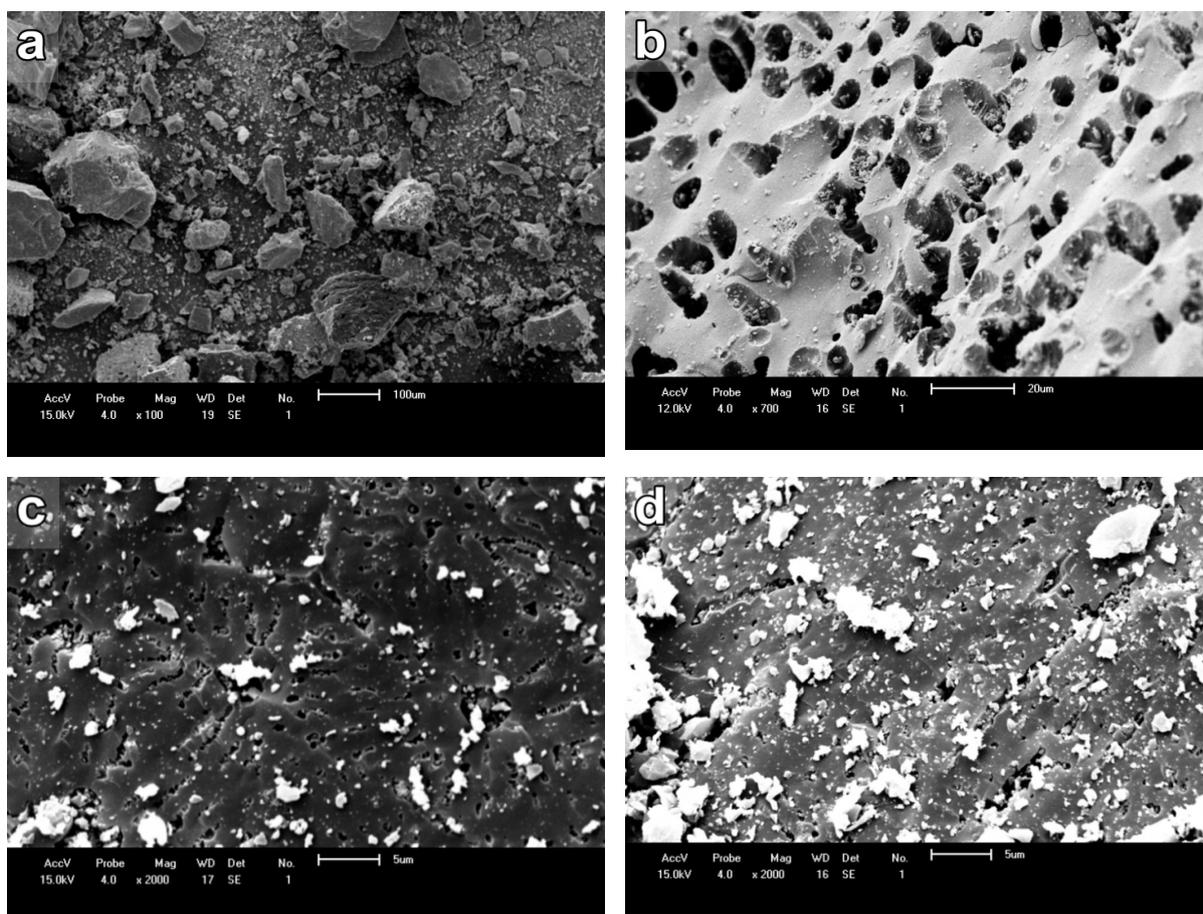
Nos difratogramas dos carvões impregnados com nanopartículas metálicas foram observados planos com interferência da prata e de óxido cobre, indicando que a impregnação alterou a estrutura basal do carvão ativado original. Dos resultados do difratograma, observa-se que a prata impregnada no carvão foi convertida totalmente na forma metálica, confirmando que o nitrato de prata se decompõe completamente por volta de 300°C, reduzindo e se convertendo em óxidos de prata e/ou prata metálica (HUANG et al., 2011). Os mesmos picos de prata estreitos correspondentes a planos de prata metálica também foi encontrado nos valores de 2θ próximo a 38,1° e 77,6° (SRINIVASAN et al., 2013).

Nos difratogramas obtidos do equipamento, o elemento cobre apenas foi identificado na forma de óxidos de cobre, e não ocorrendo a conversão em cobre metálico possivelmente devido à decomposição do sulfato de cobre iniciar em temperaturas acima de 600°C, segundo (SIRIWARDANE et al., 1999). Os resultados obtidos foram coerentes ao encontrado por LY Lam e Hu (2003), onde os picos correspondentes aos valores de 2θ de 35,4°, 42,3°, 61,4° e 66,2° correspondem a fase de óxido cúprico (CuO).

3.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A análise da morfologia dos materiais produzidos foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e são mostradas na Figura 6.

FIGURA 6 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. (A) GAC, VISÃO GERAL DOS GRÂNULOS DE CARVÃO ATIVADO ORIGINAL (100 X), (B) GAC (700 X), (C) C/ AGO,5%CuO1%, (D) C/AGO,5%CuO2%



FONTE:

Nas duas micrografias do carvão ativado sem impregnação de metais, apresentadas nas Figura 6(a) e 6(b) com aumento de 100 vezes e 700 vezes, respectivamente, o carvão ativado mostrou superfícies com estruturas esponjosas e porosas, possuindo formas irregulares e heterogêneas, com poros de tamanho e formas variadas. Micrografias similares do carvão ativado obtido a partir da casca de coco de dendê (*oil palm shell*) foram encontradas por diversos autores (JATURAPITAKKUL et al., 2007; CHINDAPRASIRT et al., 2008; FOO;HAMEED, 2009).

A Figuras 6(c) e 6(d) mostram as micrografias do carvão C/Ag0,5CuO1% e C/Ag0,5CuO2% e foi observado uma abundância de microcristais metálicos distribuídos em sua superfície. Micrografias similares foram reportadas por Wang et al. (1998), que explicam que a provável causa pode ser a re-difusão e/ou re-agregação das partículas metálicas no estágio de decomposição térmica (calcinação).

4. CONCLUSÃO

Os meios porosos produzidos apresentaram alterações nas suas características texturais, estruturais e morfológicas, devido à impregnação com nanopartículas metálicas de prata e óxido de cobre. Em relação às características texturais, houve a obstrução parcial dos poros do carvão ativado original, diminuindo assim seu volume e área superficial, e aumentando a microporosidade do carvão ativado. Em relação às características morfológicas dos carvões ativados modificados, as micrografias de MEV mostraram estruturas com diferentes formas, tamanhos e porosidades. Quanto às características estruturais, após a impregnação observou-se a presença de Ag na forma metálica (Ag⁰) e óxido de cobre (CuO) na superfície do carvão ativado conforme as análises de DRX.

5. AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro. À empresa de purificadores de água Purific, Maringá-PR, pela parceria nesta pesquisa. E ao o Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), da Universidade Estadual de Maringá (UEM), pela realização das análises de Difração de Raio-X (DRX).

REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). **Cerâmica**, v.48, n.34, 2002.
- AYGÜN, A.;YENISOY-KARAKAŞ, S.;DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, n.66, p.189-195, 2003.
- BANSAL, R. C.;GOYAL, M. (2010). **Activated carbon adsorption**. CRC press.

- BHATNAGAR, A. et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, n. 219, p. 499-511, 2013.
- BRUNAUER, S.;EMMETT, P. H.;TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, n. 60, p. 309-319, 1938.
- CHINDAPRASIRT, P.;RUKZON, S.;SIRIVIVATNANON, V. Resistance to chloride penetration of blended Portland cement mortar containing palm oil fuel ash, rice husk ash and fly ash. **Construction and Building Materials**, n. 22, p. 932-938, 2008.
- DÍAZ, L.;HERNÁNDEZ-HUESCA, R.;AGUILAR-ARMENTA, G. Characterization of the microporous structure of activated carbons through different approaches. **Industrial & engineering chemistry research**, n. 38, p. 1396-1399, 1999.
- DUARTE, L. D. C. et al. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**. Porto Alegre, RS. v. 30, n. 2, p. 3-15., 2003.
- DUBININ, M. Theory of the physical adsorption of gases and vapors and adsorption properties of adsorbents of various natures and porous structures. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science**, n. 9, p. 1072-1078, 1960.
- EL-HENDAWY, A.-N. A. et al. Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 82, p. 272-278, 2008.
- FIGUEIREDO, J. L. et al. **Catálise heterogênea**. 2007.
- FOO, K.;HAMEED, B. Value-added utilization of oil palm ash: A superior recycling of the industrial agricultural waste. **Journal of hazardous materials**, n. 172, p. 523-531, 2009.
- GOSCIANSKA, J. et al. The influence of silver on the physicochemical and catalytic properties of activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, n. 189, p. 422-430, 2012.
- HALSEY, G. PHYSICAL adsorption on non-uniform surfaces. **The Journal of Chemical Physics**, n. 16, p. 931-937, 1948.
- HUANG, X. et al. Synthesis of confined Ag nanowires within mesoporous silica via double solvent technique and their catalytic properties. **Journal of colloid and interface science**, n. 359, p. 40-46, 2011.
- JATURAPITAKKUL, C. et al. Evaluation of the sulfate resistance of concrete containing palm oil fuel ash. **Construction and Building Materials**, n. 21, p. 1399-1405, 2007.
- LY LAM, F.;HU, X. A NEW system design for the preparation of copper/activated carbon catalyst by metal-organic chemical vapor deposition method. **Chemical engineering science**, n. 58, p. 687-695, 2003.
- MAROTO-VALER, M. M. et al. Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and metal-impregnated activated carbons. **Carbon**, n. 42, p. 2655-2659, 2004.
- SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, n. 57, p. 603-619, 1985.

- SIRIWARDANE, R. V. et al. Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study. **Applied Surface Science**, n. 152, p. 219-236, 1999.
- SRINIVASAN, N.;SHANKAR, P.;BANDYOPADHYAYA, R. Plasma treated activated carbon impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection. **Carbon**, n. 57, p. 1-10, 2013.
- STOECKLI, H. F. Microporous carbons and their characterization: the present state of the art. **Carbon**, n. 28, p. 1-6, 1990.
- WANG, Y. et al. Preparation and characterization of antibacterial viscose-based activated carbon fiber supporting silver. **Carbon**, n. 36, p. 1567-1571, 1998.
- YANG, J.;QIU, K. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. **Chemical Engineering Journal**, n. 165, p. 209-217, 2010.
- ZAINUDIN, N. F. et al. Study of adsorbent prepared from oil palm ash (OPA) for flue gas desulfurization. **Separation and Purification Technology**, n. 45, p. 50-60, 2005.
- ZHANG, S. et al. Preparation and characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels. **Carbon**, n. 42, p. 3209-3216, 2004.

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA PAPELEIRA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE TIJOLOS

Gimerson Weigert Subtil¹, Leandro Izidio Lopes², Alexandre Augusto de Andrade³, Louise Taborda⁴, Guilherme Augusto Perim⁵, Murillo Barbosa de Andrade⁶, Leticia Raphaela Alves da Silva Belinovski Damico⁷

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

Os Resíduos Dregs e a Lama de Cal são gerados nas indústrias papeleiras que utilizam o ciclo de recuperação química em seu processo de fabricação. Esses resíduos são destinados, geralmente, em aterros industriais provocando um custo econômico e ambiental para o gerador. Os estudos realizados para minimizar esses impactos envolvem a utilização desses resíduos como parte da matéria-prima para fabricação de tijolos. Para o processo de fabricação dos tijolos foram feitas misturas entre os resíduos e a argila. Os testes foram realizados primeiramente para argila pura, em seguida argila + 5% de dregs, argila + 10% de dregs, argila + 5% lama de cal e argila + 10% lama de cal. Os corpos de prova com dimensão de 100 x 20 x15 mm foram secos em estufa a 110°C e queimados à temperatura de 850°C e 950°C. Então foram realizados os testes de perda ao fogo, retração linear, tensão de ruptura, absorção de água e densidade aparente que revelaram a qualidade desses tijolos, mostrando se os mesmos obedecem aos padrões estabelecidos pela ABNT. A partir dos resultados, foi feita comparação entre as porcentagens das misturas e a argila em si, comprovando que é possível a utilização desses resíduos para a fabricação de tijolos, conferindo aos mesmos maior resistência mecânica, além da redução do uso da argila assim como minimizando a quantidade de resíduo descartado em aterro.

Palavras-chave: Dregs; Lama de Cal; Recuperação Química.

- 1 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba – FATEB, Telêmaco Borba – Paraná. weigert_subtil@hotmail.com
- 2 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba – FATEB, Telêmaco Borba – Paraná. leandoflopinho@hotmail.com
- 3 Orientador, Professor mestre do Curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba – FATEB, Telêmaco Borba – Paraná. aandrade@klabin.com.br
- 4 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba – FATEB, Telêmaco Borba – Paraná. louise.taborda@yahoo.com.br
- 5 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba – FATEB, Telêmaco Borba – Paraná. guilherme_augusto_perim@hotmail.com
- 6 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba – FATEB, Telêmaco Borba – Paraná. mubandrade@hotmail.com
- 7 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba – FATEB, Telêmaco Borba – Paraná. le_belinovski@hotmail.com

ABSTRACT

The sediments dregs e lime mud are generated in paper mills that use the chemical recovery cycle in its manufacturing process, these residues are intended generally in landfills causing an economic and environmental cost to the generator Studies conducted to minimize these impacts involve the use of these residues as part of the raw material for the production of bricks. For the bricks manufacturing Process mixtures of residues and clay were made. The tests were first performed for pure clay then clay + 5% dregs, clay + 10% of dregs, clay + 5% lime mud and clay + 10% lime mud. The specimens with dimension of 100 x 20 x15 mm were dried at 110 ° C and fired at 850°C and 950°C then the loss on ignition tests, linear shrinkage, breakdown voltage, water absorption and apparent density revealed that the quality of these bricks were made, showing whether they comply with the standards established by ABNT. From the results, comparison between of the percentages of the mixtures and the clay alone was done, proving that the use of this residues are possible the manufacture of bricks, giving to them greater strength, while reducing the use of clay as well as minimizing the amount of residue disposed in landfill.

Keywords: Dregs; Lime mud; Chemical recovery.

1. INTRODUÇÃO

O meio-ambiente sofreu e vem sofrendo alterações significativas ao decorrer dos anos, mas aos poucos isso vem mudando vagarosamente devido a atitudes ambientalmente corretas e a grandes campanhas de conscientização ambientais iniciadas por instituições públicas, privadas e filantrópicas.

A geração de resíduos vem desencadeando preocupação na ordem humana, pois quase todos os setores da economia mundial despejam diariamente toneladas de rejeito ao ambiente. Contudo, as fábricas de papel e celulose deparam-se com problemas de ordem ambiental devido à grande quantidade de resíduos gerados. Dentre os resíduos na indústria papelreira, os Dregs e a Lama de cal, que devido a suas características e quantidade gerada, tem uma destinação complexa, visto que tem uma alta capacidade de poluição quando não armazenados corretamente.

Simplificadamente o processo de geração dos resíduos tem as seguintes etapas. A Caldeira de Recuperação tem a função de recuperar os produtos químicos e a Lignina provenientes do cozimento da madeira, transformando-os em energia e, conseqüentemente, vapor para ser utilizado no processo de fabricação de papel, e ainda evita que esse resíduo siga para a Estação de Tratamento de Efluentes, na qual comprometeria a eficiência da Estação. Essa caldeira caracteriza-se como uma fornalha vertical completamente resfriada à água que queima o Licor Negro, altamente concentrado, após a sua passagem pelos evaporadores, gerando, assim, vapor para as máquinas de produção de papel. Essa queima resulta em resíduos inorgânicos que caem para o fundo da fornalha onde tomam a forma de uma substância fundida denominada smelt, composta principalmente de Sulfeto de Sódio (Na₂S) e de Carbonato de Sódio (Na₂CO₃). Essa substancia segue para um tanque de mistura onde são adicionados cinzas depositadas no fundo do banco da caldeira, cinzas recolhidas pelo precipitador eletrostático e sulfato de sódio (Na₂SO₄) de reposição para compensação das perdas em produtos químicos ocorridas durante o processo. Agora essa substância segue para um tanque situado dentro da própria caldeira chamado de “Tanque de Dissolução”, sendo dissolvido e se transformando em um líquido

chamado de Licor Verde. O Licor Verde segue para o último passo do ciclo de Recuperação chamado de “caustificação”, onde ocorre o “apagamento da cal”.Primeiramente o Licor é filtrado e retirado uma das impurezas chamada de dregs. Logo após, o Licor Verde sofre a adição de Óxido de Cálcio (CaO) para a conversão do Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) (componente do Licor Verde) em Hidróxido de Sódio (NaOH). Depois dessa etapa, o Licor Verde toma a forma de uma lama chamada de “Lama Verde”, que segue para os Lavadores que retiram o Hidróxido de Sódio na forma de Licor Branco (utilizado no processo de Branqueamento do papel), restando apenas a parte sólida. Uma parcela dessa parte sólida (Lama de Cal), segue para o Forno de Cal para que o Carbonato de Cálcio (CaCO_3) da Lama seja calcinado e utilizado novamente junto ao Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)_2) no processo de caustificação (apagamento). A outra parte dessa Lama é despejada antes da entrada do forno, pois a quantidade gerada de Lama é maior que a consumida pela indústria, formando assim um resíduo que é encaminhado a um depósito a céu aberto.

Vários países, dentre eles o Brasil, tornaram suas legislações cada vez mais restritivas no sentido de, por exemplo, estabelecer limites de emissões e de obrigar os geradores a tratar e destinar adequadamente seus resíduos. A opção por aterro sanitário para disposição final destes resíduos passa a ser inviável em função dos altos custos para implantação e manutenção, além da exigência de cuidados especiais no manuseio, tendo em vista os riscos de contaminação ambiental.

No caso específico dos resíduos sólidos industriais, várias são as tecnologias empregadas para tratamento e destinação adequada, dentre as quais destaca-se o co-processamento que é definido pela Deliberação Normativa - DN nº 83 de 2005 da Comissão de Política Ambiental de Minas Gerais – COPAM, como sendo utilização de resíduos sólidos industriais para recuperação e/ou economia de energia e/ou substituição de matérias-primas.

Na indústria cimenteira, o co-processamento de resíduos é regido pela Resolução nº 264 de 1999 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que dispõe sobre o licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para utilização dessa técnica. Segundo essa resolução, os resíduos podem ser utilizados como substitutos da matéria-prima desde que apresentem características similares às dos componentes normalmente empregados na produção de clínquer, incluindo os materiais mineralizadores e fundentes. É excluído o co-processamento de resíduos domiciliares brutos dos resíduos de serviços de saúde, dos radioativos, explosivos, organoclorados, agrotóxicos e afins, ressaltando que a quantidade de resíduo gerado ou estocado deve ser suficiente para justificar sua utilização como substituto parcial de matéria-prima e/ou de combustível, no sistema forno de produção de clínquer, após a realização e aprovação de teste de queima. Essa resolução ressalta que o co-processamento de resíduos em fornos de produção de clínquer deve ser feito de modo a garantir a manutenção da qualidade ambiental, evitar danos e riscos à saúde e atender aos padrões de emissão fixados. Ressalta também que o produto final, no caso o cimento, resultante do co-processamento em fornos de clínquer não deve agregar substâncias ou elementos em quantidades tais que possam afetar a saúde humana e o meio ambiente.

Para a indústria de cerâmica vermelhas, embora não exista legislação específica para o co-processamento de resíduos, cuidados e precauções semelhantes devem ser priorizadas para garantir satisfatórias qualidades técnico-ambientais dos materiais cerâmicos produzidos.

O co-processamento dos resíduos sólidos industriais não é uma prática recente e tem se mostrado viável em vários países de primeiro mundo. As principais razões que tem influenciado a utilização dessa técnica são o esgotamento das reservas de matérias-primas e o crescente volume de resíduos sólidos gerados que põem em risco a saúde pública, ocupam o espaço em

aterros e degradam os recursos naturais, além de gerar altos custos para a sociedade como um todo (MENEZES et al. 2002).

A indústria cerâmica se destaca nesse contexto pelo seu potencial em co-processar resíduos em virtude de possuir elevado volume de produção, e também pelo fato de alguns resíduos, aliados às características físico-químicas da matéria-prima (argila) e às particularidades do processo produtivo, poderem possibilitar vantagens à indústria e ao processo, tais como, economia e diversificação da oferta de matérias-primas, redução do consumo de energia e, por conseguinte, redução de custos (ALVES; BALDO, 1998).

De acordo com as características e influências sobre as propriedades das massas e materiais cerâmicos, os resíduos sólidos industriais podem ser agrupados em redutores de plasticidade, fundentes e combustíveis, ressaltando-se que uma classificação sistemática é muito complexa, em virtude da possível variabilidade dos efeitos causados nessas propriedades em função da porcentagem de resíduo co-processado, temperatura e patamar de queima, por exemplo.

O co-processamento de resíduos oriundos de diferentes processos industriais pela indústria cerâmica tem sido objeto de estudo por diversos pesquisadores que buscam soluções que conciliem os aspectos técnicos e ambientais. Dentre os citados na literatura, destacam-se os da mineração, da indústria de celulose e papel, metalurgia, siderurgia, galvanoplastia e lodos de estações de tratamento de água e de efluentes dentre outros. Sendo assim, o co-processamento de determinados resíduos sólidos industriais em argila para produção de materiais cerâmicos pode ser vantajoso tanto para a indústria geradora quanto para indústria absorvedora. Para esta, cita-se vantagens como o prolongamento da vida útil das jazidas de matéria-prima, possibilidade de redução do consumo de energia e obtenção de melhorias na qualidade final dos materiais cerâmicos. Para os geradores, a minimização de passivos ambientais e de riscos de contaminação do ambiente pelo resíduo, diminuição de custos no tratamento e disposição final do resíduo. Isso contribuirá diretamente para minimização de impactos ambientais negativos que refletirá indiretamente na melhoria da qualidade de vida humana.

As pesquisas na área ambiental tornam-se uma arma importante para a minimização desses problemas por garantirem um novo rumo na disposição dos resíduos e uma maneira inovadora de utilizá-los. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho é a utilização dos resíduos sólidos da indústria de celulose e papel para a fabricação de tijolos, visando diminuir a quantidade de resíduos descartados em aterros.

2. METODOLOGIA

Na formulação dos corpos cerâmicos foram utilizados os resíduos dregs e lama de cal coletados da indústria Klabin S/A, localizada no município de Telêmaco Borba PR.

Os dregs foram coletados na saída do filtro de lavagem do licor verde e foram armazenados e preservados em sacolas plásticas lacradas.

A lama de cal foi coletada nos Lavadores que retiram o Hidróxido de Sódio na forma de Licor Branco, sendo a lama de cal a parte sólida restante. Grande parte desse material segue para o Forno de Cal para que o Carbonato de Cálcio da Lama seja calcinado e utilizado novamente junto ao Hidróxido de Cálcio no processo de caustificação, porém a quantidade gerada de Lama é maior que a consumida pela indústria, formando assim um resíduo que é encaminhado a um depósito.

A argila foi obtida dos barreiros do município de Sapopema - PR. Os materiais foram caracterizados tanto separadamente como em misturas (argila +resíduos), sendo que as amostras preparadas foram analisadas após queima em temperaturas de referência industrial.

Os testes foram realizados primeiramente para A (argila pura), em seguida B (argila + 5% de dregs), C (argila + 10% de dregs), D (argila + 5% lama de cal) e por fim E (argila + 10% lama de cal). Os corpos de prova com dimensão de 100 x 20 x15 mm foram secos em estufa a 110°C e queimados à temperatura de 850°C e 950°C, e então foram realizados os testes descritos a seguir para a temperatura de 850°C.

As propriedades cerâmicas obtidas foram: absorção de água, massa específica aparente (ou densidade aparente), resistência mecânica à flexão e retração linear. Essas propriedades de interesse cerâmico são referenciais para a performance do produto que se pretendeu gerar, principalmente quando se compara os resultados obtidos para corpos de prova de argila pura com aqueles obtidos para corpos de prova que receberam a adição de resíduos.

Para absorção de água e densidade aparente foi utilizado o método de ensaio NBR 6220(ABNT, 1997), sendo, dessa forma, o corpo de prova após a queima deixado para resfriar dentro do forno e pesado logo em seguida (M_s). Em seguida, foram colocados em um recipiente, ao qual foi adicionado água para ebulição durante 2 horas. Durante a fervura os corpos de prova foram mantidos sempre cobertos pela água e afastados do fundo do recipiente. Após este tempo, o aquecimento foi interrompido e as amostras deixadas resfriar nesse meio até temperatura ambiente. A massa do corpo de prova imerso (M_i) foi determinada suspendendo-se o corpo de prova com um fio preso à balança. Em seguida, os corpos de prova foram retirados do recipiente, eliminando o excesso de água com um pano úmido. Eles foram então pesados (M_{sat}) para determinação da massa do corpo de prova saturado. Foi calculada a absorção de água e densidade aparente pelas seguintes fórmulas:

$$AA(\%) = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} * 100 \quad (1)$$

$$DA \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{M_s}{M_{sat} - M_i} \quad (2)$$

Onde:

AA = Absorção de Água (%);

DA= Densidade Aparente (g/cm^3);

M_s = massa do corpo de prova após a queima (g);

M_i = massa do corpo de prova imerso em água (g);

M_{sat} = massa do corpo de prova saturado em água (g).

Perda ao fogo que é importante na determinação da massa final do produto, com a massa dos corpos de prova secos em estufa a 110°C (M_s) e após a queima nas temperaturas determinadas anteriormente (M_t), calculou-se a perda ao fogo (PF) pela equação:

$$PF(\%) = \frac{M_s(g) - M_t(g)}{M_s(g)} * 100 \quad (3)$$

Onde:

PF = Perda ao fogo (%);

M_t = peso corpos secos após queima (850°C);

M_s = peso corpos secos em estufa (110°C).

Retração linear com as medidas do comprimento da amostra após a extrusão (L_u) e do comprimento da amostra após a secagem a 110°C (L_s) calculou-se o valor da retração linear de secagem:

$$RL(\%) = \frac{L_u(\text{cm}) - L_s(\text{cm})}{L_u(\text{cm})} * 100\% \quad (4)$$

Onde:

RL = Retração Linear (%);

L_u = comprimento após a extrusão;

L_s = comprimento após secagem em estufa (110°C).

Tensão de ruptura à flexão é uma maneira de verificar a resistência mecânica das peças quanto ao manuseio e suporte ao empilhamento da carga no enformamento e transporte final. O equipamento utilizado para esse ensaio foi a máquina de ensaios à flexão KRATOS, DEK 500/1000. A distância entre os apoios foi de 50 mm e o aumento de carga, conforme Método de ensaio e Procedimento, foi de 3 kgf/s. A equação que determina o valor da tensão de ruptura é:

$$TRF = \frac{1,5 * P * L}{a^2 * b} \quad (5)$$

Onde:

TRF = tensão de resistência à flexão (MPa);

P = carga máxima atingida no momento da ruptura (N);

L = distância entre os apoios (mm);

a = espessura do corpo de prova (mm);

b = largura do corpo de prova (mm).

3. DESENVOLVIMENTO

Foram analisados os corpos de prova queimados a 850°C e selecionadas cinco tipos de misturas: A (argila pura), B (argila + 5% de dregs), C (argila + 10% dregs), D (argila + 5% lama de cal) e E (argila + 10% lama de cal). Segue abaixo a Figura 1 com as amostras dos corpos de prova:

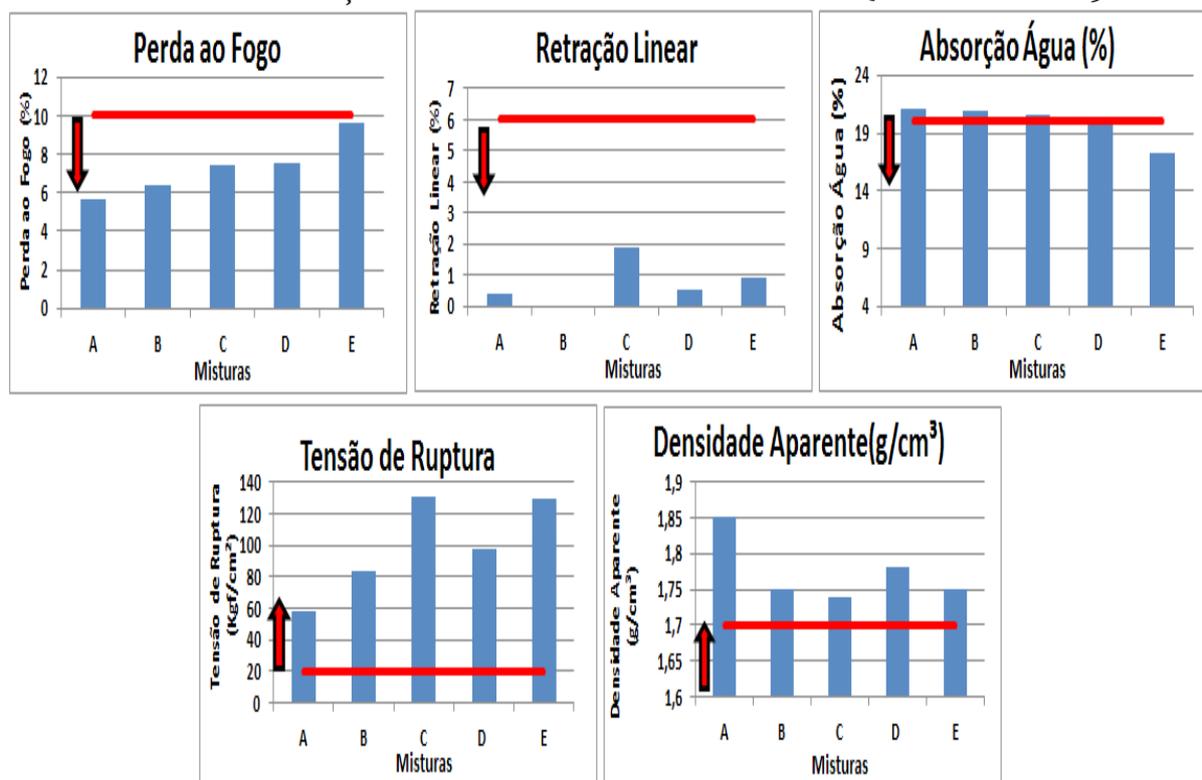
FIGURA 1 - AMOSTRA DOS CORPOS DE PROVA QUEIMADOS A 850 E 950°C.



FONTE: AUTOR

Segundo normas da ABNT, perda ao fogo deve ter um percentual inferior a 10%, retração linear inferior a 6%, absorção de água com percentual inferior a 20%, tensão de ruptura superior a 20 Kgf/cm² e densidade aparente superior a 1,7 g/cm³. Os resultados comparativos das misturas sintetizadas a 850°C estão dispostos graficamente na Figura 2.

FIGURA 2 - AVALIAÇÃO COMPARATIVA DAS MISTURAS QUEIMADAS A 850 °C.



FONTE: AUTOR

De acordo com os resultados, percebe-se que as misturas atendem aos valores de referência para a perda ao fogo ($PF \leq 10\%$); apenas a mistura E ficou próxima do limite especificado, à retração linear ($RL \leq 6\%$) e tensão de ruptura à flexão ($TRF \geq 20 \text{ kgf/cm}^2$), todas atenderam aos limites. No ensaio de Absorção de Água ($AA \leq 20\%$), a mistura A ficou acima do desejado e Densidade Aparente ($DA \geq 1,7 \text{ g/cm}^3$); todas as amostras atenderam às especificações.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos em bancada, foram comprovadas as reais melhorias dos testes físicos, a formação de fases cristalinas responsáveis pela maior resistência mecânica à flexão do material cerâmico, podendo ser utilizado parte do resíduo substituindo a argila nas indústrias de cerâmica e minimizando a quantidade de resíduo descartado para aterro.

As análises dos resultados obtidos neste estudo permitem concluir que é possível a incorporação de resíduos do tipo dregs e lama de cal provenientes da fabricação de celulose, em argilas comuns utilizadas em indústria cerâmicas para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha ou estrutural, tais como tijolos, blocos e telhas cerâmicas.

A cor pós-queima dos corpos de prova com esse percentual de resíduo praticamente não se alterou. Assim, por conterem elevados teores de elementos fundentes (particularmente cálcio) e teores pequenos de outros metais (inclusive ferro), os resíduos estudados apresentam potencial para incorporação a outros tipos de massas cerâmicas, podendo inclusive resultar em melhorias na qualidade dos produtos e principalmente numa diminuição na temperatura de queima (economia de energia na produção).

A produção de materiais cerâmicos para a construção civil (especialmente tijolos), a custos menores, pode estimular a substituição da madeira empregada nas habitações locais, ainda predominantes na região. Tal substituição poderia auxiliar na desejada diminuição do desmatamento na região. O ensaio de solubilização com as amostras queimadas contendo resíduos mostrou que a introdução do dregs e da lama de cal, classificados pela atual legislação como “não inertes”, à massa cerâmica, resultou em produto de estabilidade química atraente, inertizando quimicamente os resíduos. Esse fato é importante porque no caso do descarte de peças cerâmicas contendo os resíduos, na própria fabricação ou pós-consumo, os cacos e fragmentos gerados constituirão novos resíduos, mas desta vez de baixa agressividade ao meio ambiente.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à prefeitura de Sapopema – PR, pelo apoio financeiro para realização das análises; à empresa Klabin S/A, pela doação dos dregs e da lama de cal; e à Mineropar pela realização das análises.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS CERAMICAS. **Informações Técnicas dos Processos de Fabricação de Tijolos**. Disponível em: <www.abceram.org.br>. Acesso em: 03 de julho de 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6459 – **Solo -Determinação do Limite de Liquidez**. ABNT – Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1984a. 6 p.

NBR 6220 – Materiais refratários densos conformados - **Determinação da densidade de massa aparente, porosidade e aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida**. Rio de Janeiro: ABNT, 1997, 2 p.

CENIBRA – CELULOSE NIPO-BRASILEIRA S/A. **Relatórios técnicos da ETA CENIBRA no ano de 2006 e 2007**. Belo Oriente, 2006.

ANICER – **Associação Nacional da Indústria Cerâmica**. Apresenta dados do setor em: <<http://www.anicer.com.br>>. Acesso em 10 de agosto de 2013.

CONAMA – **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução nº 264 de 1999. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=262>>. Acesso em 25 de junho de 2013.

ALVES, W. A.; BALDO, J. B. – O potencial da utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico – Parte II. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.3, n.1-2, p.34-36, 1998. Disponível em: <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v03n12/v3n12_5.pdf>. Acesso em 28 de junho de 2013.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662002000200020&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em 28 de junho de 2013.

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS FLORESTAIS

Ivo Neitzel¹, Anderson Carlos Damico² e Renato Kreczkuski³

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

O presente trabalho apresenta o escopo de um projeto para aproveitamento de resíduos florestais. As folhas de eucalipto e acículas de pinus podem ser aproveitadas como matéria-prima para produção de óleos essenciais, muito utilizados nas indústrias de cosméticos, farmacêutica, de higiene e limpeza e compostos aromáticos. A destilação por arraste a vapor é a técnica mais empregada para obtenção desses óleos. Essa técnica apresenta-se como a mais viável e relativamente simples.

Palavras-chave: resíduos florestais; óleos essenciais; destilação.

ABSTRACT

This paper presents the scope of a project for utilization of forest residues. Eucalyptus leaves and pine needles can be exploited as raw material for production of essential oils, commonly used in cosmetics, pharmaceuticals, hygiene, cleaning and aromatics industry. Distillation by steam distillation is the most common technique for obtaining these oils, this technique presents itself as the most viable and relatively simple.

Keywords: forest residues; essential oils; distillation.

1 DSc UFRJ – COPPE 1995 – e-mail: Ivo.neitzel@fatebtb.edu.br

2 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba – e-mail: anderson.jandaia@hotmail.com

3 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba – e-mail: renato_florestal@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca pela sua capacidade de produção florestal, visto que as condições edafoclimáticas de certas regiões dos país são propícias para manejo de florestas plantadas de pinus e eucalipto. A produção florestal abastece setores como as indústrias de celulose e papel, processo de madeira serrada, produção de carvão, construção civil entre muitos outros.

As florestas comerciais de pinus e eucalipto no Brasil são plantadas, principalmente, por grandes empresas que usam a madeira como matéria-prima em seus processos. O estado do Paraná é o maior produtor de pinus do país, e nos últimos anos o plantio de eucalipto vem crescendo com grande potencial econômico. Esse crescimento se deve à boa rentabilidade e aos programas de fomento florestal em parceria de grandes empresas florestais com pequenos silvicultores.

O fomento florestal é um instrumento estratégico que promove a integração dos produtores rurais à cadeia produtiva e lhes proporciona vantagens econômicas, sociais e ambientais. Além da ampliação da base florestal no raio econômico de transporte para suprir a demanda de matéria-prima para as indústrias, o fomento florestal, como atividade complementar na propriedade rural viabiliza o aproveitamento de áreas degradadas, improdutivas, subutilizadas e inadequadas à agropecuária, propiciando alternativa adicional de renda ao produtor rural (SIQUEIRA et al., 2004).

A renda dos pequenos silvicultores da região de Telêmaco Borba vem basicamente da venda de madeira produzida na propriedade para as indústrias de celulose e papel, serrarias da região, fabricas de molduras, chapas de compensado e produção de carvão vegetal. Além de servir como fonte de lenha para uso da propriedade, mais especificamente para uso em estufas de tabaco e fornos domésticos. Atualmente, um método que é bastante aplicado nas propriedades rurais é a prática de silvipastoril, onde se intercala o plantio alinhado com o pasto, aproveitando a madeira gerada comercialmente e o sombreamento para o gado, além de proteção contra ventos e também como manejo de paisagem.

FIGURA 01: PRÁTICA SILVIPASTORIL COM PLANTIO DE PINUS



FONTE: AUTORES.

FIGURA 02: PRÁTICA SILVIPASTORIL COM PLANTIO DE EUCALIPTO



FONTE: AUTORES.

+

A atividade de produção florestal é altamente geradora de resíduos florestais. Como resíduos podem ser considerados folhas, galhos, cascas, madeira deixada no campo. Tal fato é um problema na medida em que apenas uma parcela do volume de resíduos de madeira gerados tem atualmente algum aproveitamento econômico, social e/ou ambiental.

FIGURA 03: COLETA DE RESÍDUOS FLORESTAIS GERADOS APÓS A COLHEITA



FONTE: AUTORES.

Os resíduos são gerados em função da característica da operação de colheita florestal e por falta de destino para esses resíduos.

A geração excessiva de resíduos de madeira associada ao seu baixo aproveitamento resulta em perda significativa de oportunidade para a indústria, comunidades locais, governos e sociedade em geral.

No entanto, os resíduos gerados de plantios florestais comerciais podem ser utilizados como matéria-prima para diversos fins, incluindo o uso energético, óleos essenciais para fins cosméticos e farmacêuticos, produção de adubos através da compostagem, e assim gerar lucro para os pequenos silvicultores e reduzir problemas ambientais e sociais de interesse da sociedade.

FIGURA 04: A BIOMASSA É O PRODUTO MAIS USADO NA REGIÃO PARA APROVEITAR OS RESÍDUOS.



FONTE: AUTORES.

A biomassa é destinada para geração de energia térmica em caldeiras de fábricas e indústrias do setor madeireiro.

Diante deste cenário, a Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB), através do programa de Iniciação Científica do curso de Engenharia Química com Ênfase em Celulose e Papel, lançou um grupo de pesquisa para estudar e propor novas alternativas para uso de resíduos florestais, com foco em pequenos silvicultores da região de Telêmaco Borba.

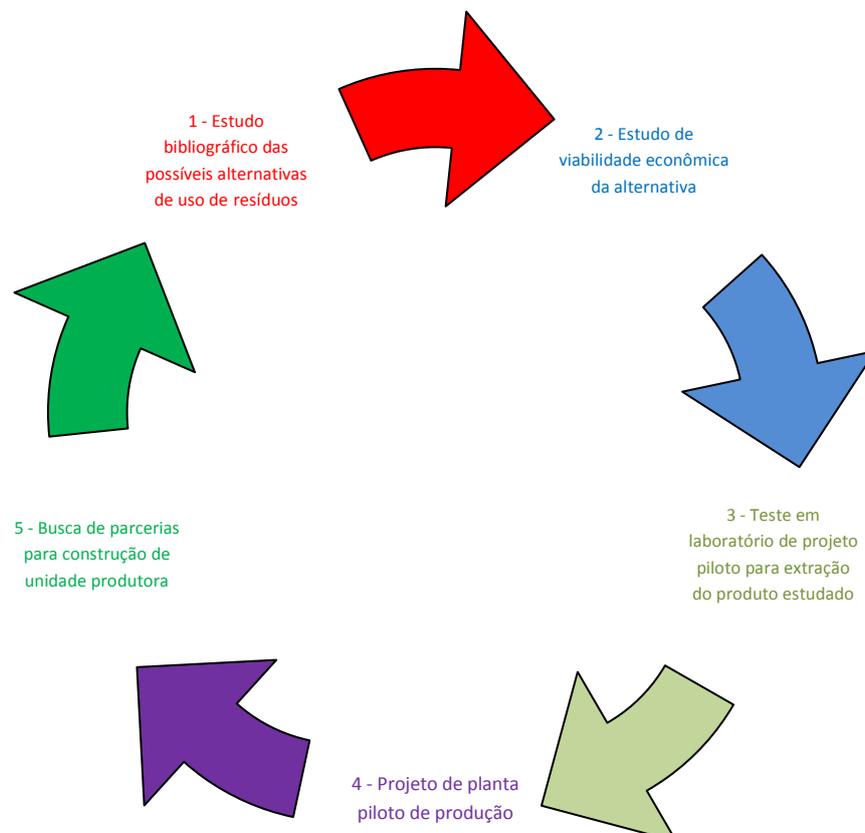
2. METODOLOGIA

O objetivo inicial é de pesquisar e analisar uma nova alternativa para uso e aproveitamento dos resíduos florestais, como foco nos pequenos silvicultores da região de Telêmaco Borba. A ideia é aliar o conhecimento acadêmico para estudar o aproveitamento dos resíduos florestais, analisar as melhores técnicas de produção e projetar uma planta piloto.

Neste contexto, vamos apresentar, de forma clara, quais produtos são possíveis gerar a partir da biomassa, que não tem utilização atual no cenário florestal da região, e sugerir uma análise de viabilidade econômica desses produtos, tendo enfoque em demanda, mercado atual, logística e distribuição dos produtos, preços dos produtos, entre outros temas que estão relacionados com a parte econômica da pesquisa em questão.

Seguimos o fluxo abaixo para pesquisa e desenvolvimento do trabalho.

FIGURA 05: FLUXOGRAMA DO TRABALHO DE PESQUISA.



FONTE: AUTORES.

áreas florestais geralmente é visado para produção de madeira, para produção de celulose e papel, madeira cerrada, carvão vegetal, biomassa para caldeiras, construção civil e lenha.

Os pequenos silvicultores não tem muita alternativa para destinar parte dos resíduos da produção florestal, pois o processamento e logística encarecem esse produto.

O resíduo deixado no campo tem certas vantagens e desvantagens. A vantagem é que os resíduos deixados após a colheita no campo, como folhas, galhos e madeira não aproveitada servem como cobertura do solo contra erosão, controle do aumento de temperatura no solo, ciclagem dos nutrientes. E como desvantagem a presença destes resíduos atrapalha a operação posterior à colheita, que é o preparo do solo e o replantio propriamente dito. Também é favorável para provocar incêndios florestais.

3.2. QUANTIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS FLORESTAIS

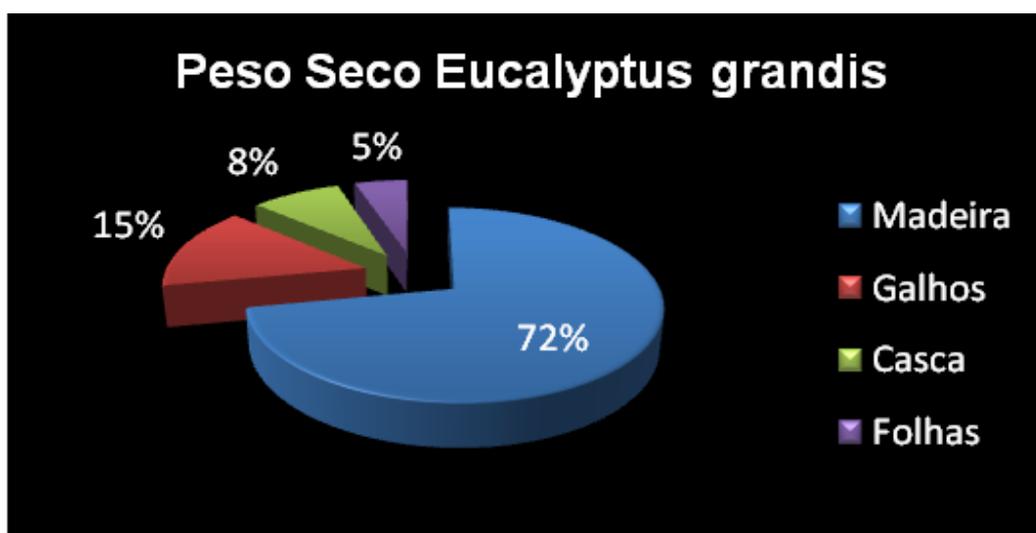
A quantidade de resíduos deixados no campo, bem como sua composição, foi pesquisada em vários artigos publicados sobre esse assunto. Obtivemos alguns dados de empresas florestais da região, que geram esses resíduos em seus processos produtivos.

Abaixo o resultado da pesquisa sobre a característica desses resíduos.

TABELA 01: PESO SECO MÉDIO E RELATIVO PARA CADA COMPARTIMENTO DA BIOMASSA AÉREA E PARA O TOTAL POR HECTARE PARA *EUCALYPTUS GRANDIS*.

TIPO	Peso Seco %
Madeira	72%
Galhos	15%
Casca	8%
Folhas	5%

FIGURA 07: GRÁFICO RELATIVO À QUANTIFICAÇÃO DA FLORESTA DE *EUCALYPTUS GRANDIS*.



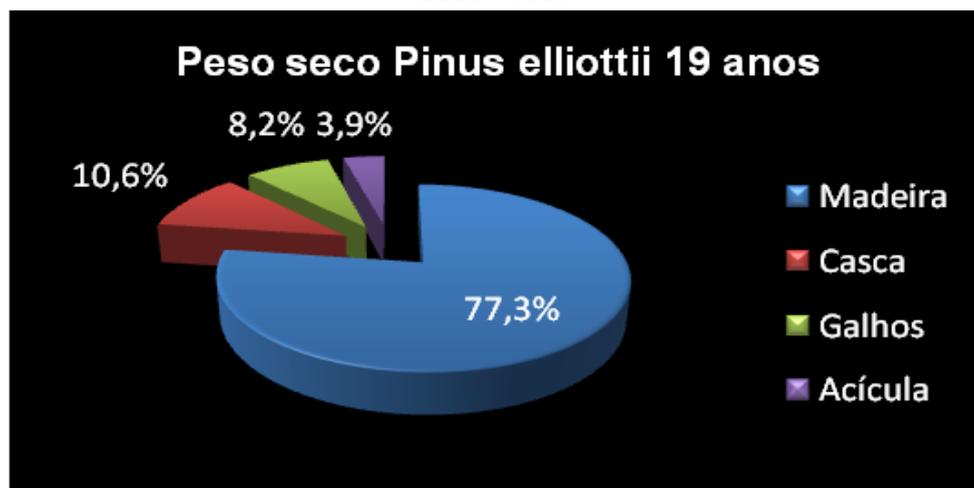
FONTE: AUTORES

O histórico da operação é que coleta apenas uma média de 28 t/ ha, dando uma receita média bruta de R\$ 1.400,0/ há.

TABELA 02: BIOMASSA (T/ HA) E PERCENTAGEM DE BIOMASSA (%) NOS DIFERENTES COMPONENTES DE PINUS ELLIOTTII, COM 19 ANOS DE IDADE.

TIPO	Peso Seco %
Madeira	77%
Galhos	11%
Casca	8%
Acículas	4%

FIGURA 08: GRÁFICO RELATIVO À QUANTIFICAÇÃO DA FLORESTA DE PINUS ELLIOTTII.



FONTE: AUTORES

Na imagem aérea abaixo, podemos verificar a operação de colheita florestal. Na colheita não se aproveita as folhas e galhos, apenas uma parte é coletada após para geração da biomassa. No entanto, os pequenos silvicultores não têm estrutura para gerar e processar a biomassa, ficando sem alternativas.

FIGURA 09: IMAGEM AÉREA DE COLHEITA FLORESTAL.



FONTE: AUTORES

3.3. ALTERNATIVAS PARA O APROVEITAMENTO DA BIOMASSA

Obtivemos através da pesquisa bibliográfica um grande número de informações sobre a composição e extração de componentes químicos de galhos e folhas de eucalipto e pinus.

Vamos resumir, de forma sucinta, para que o foco do nosso trabalho seja entendido de forma mais clara.

A composição química de folhas e galhos de espécies de eucalipto e pinus variam de espécie para espécie, idade, condição do solo, entre outros.

Para as espécies mais plantadas na região de estudo, os produtos mais abundantes e possíveis de extração do Eucalipto são o Cineol, Felandreno, Piperitona e Citroneial; para o Pinus temos os seguintes compostos presentes em maior concentração: β -felandreno, triciclono e β -pineno. No contexto geral, esses produtos podem ser classificados como óleos essenciais.

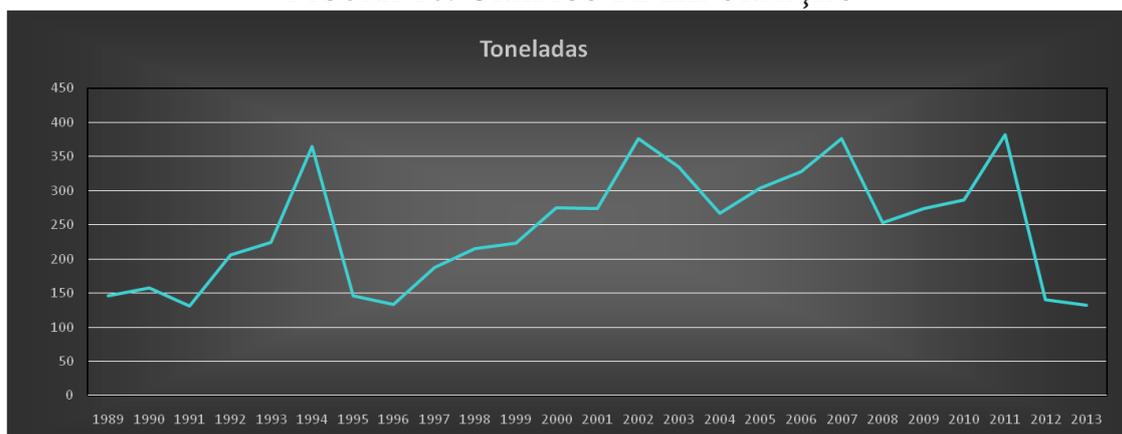
Os métodos de extração utilizados para obtenção destes óleos essenciais para o Eucalipto são destilação com arraste de vapor, destilação simples e pirólise; para o Pinus o método de extração é a Hidrodestilação.

Os óleos essenciais compreendem uma mistura de substâncias voláteis extraídas de plantas (Eucalipto e Pinus). Podem se revelar como matérias-primas de importância para as indústrias cosmética, farmacêutica e alimentícia, sendo geralmente os componentes de ação terapêutica de plantas medicinais.

3.4. MERCADO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS

O gráfico abaixo mostra as quantidades em toneladas de óleo bruto exportado. A China lidera a exportação, o Brasil vem em segundo lugar. Os maiores consumidores são a União Europeia e América do Norte.

FIGURA 10: GRÁFICO DE EXPORTAÇÃO



Fonte: Autores

O valor médio do litro de óleo bruto praticado em 2013 foi R\$ 16,00. O gráfico abaixo mostra a evolução dos preços no mercado externo.

FIGURA 11: GRÁFICO DE PREÇOS.



FONTE: MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

4. CONCLUSÃO

A extração de óleos essenciais de eucalipto pode ser uma boa alternativa para aproveitamento das folhas. A extração pode ser obtida através da destilação por arraste a vapor. Essa técnica é a mais utilizada devido ao seu baixo custo, fácil operação, conservação das características químicas das moléculas e alto grau de extração de óleo. Esses óleos são utilizados em diversos ramos industriais, como perfumaria, farmacêuticos e produtos de higiene e limpeza. Os óleos essenciais mostram-se economicamente e tecnicamente a melhor opção para aproveitamento dos resíduos florestais gerados na região.

5. AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter nos dado saúde e força para superar as dificuldades.

A esta faculdade, seu corpo docente, direção e administração, que oportunizaram através do Programa de Iniciação Científica.

Ao nosso orientador, Prof. Ivo Neitzel, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas suas correções e incentivos.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte desse trabalho, o nosso muito obrigado.

REFERÊNCIAS

ANDREIA M. SILVEIRA VITTI. (Coord.). **Óleos Essenciais de Eucalipto**: São Paulo: ESALQ, 2003. 30 p.

CINIGLIO, G., In: ***Eucaliptus para a produção de óleos essenciais***, ESALQ-USP, Piracicaba, 1993.

ORGÂNICA. **Destilação arraste a vapor**. Disponível em: <<http://www.qmc.ufsc.br/organica/exp10/arraste.html>>. Acesso em ago.2014.

ROMANI, R.A., In: **Óleos essenciais de eucalipto**, ESALQ-USP, Piracicaba, 1972.

VITTI, Andréa M. e BRITO Silveira, **óleo essência de eucalipto** (documentos florestais, Nº 17, Agosto de 2003 ISSN 0103-4715).

HIDRODINÂMICA DE REATOR TERCIÁRIO ALTERNATIVO DE LEITO FIXO PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA CARBONÁCEA E NITROGÊNIO

Jorge Luis Rodrigues Pantoja Filho¹, Tais Yassuda², Atila Brizola Ribas³ e Eugenio Foresti⁴

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

Avaliou-se o comportamento hidrodinâmico de uma nova configuração de reator para o polimento de efluentes de reatores anaeróbios, intitulada Reator Aeróbio-Anóxico de Leito Fixo, com fluxo descendente. O reator em escala de bancada foi preenchido com cubos de espuma de poliuretano (5 mm de aresta), sendo suas dimensões: altura total de 100 cm e diâmetro de 9,5 cm. O reator é dotado de dois pontos de injeção de gás, a fim de observar a interferência de injeção de gás na câmara aeróbia e injeção de biogás na câmara anóxica. O tempo de detenção hidráulica aplicado foi de 1 hora com quatro tipos de traçadores: Cloreto de Sódio, Eosina Y, Azul de Bromofenol e Dextrana Azul. Foram confeccionadas as curvas experimentais de distribuição do tempo de residência. Para efeito de modelagem, foram utilizados modelos matemáticos uniparamétricos para representação do escoamento no reator, a saber: modelo de n-reatores de mistura completa em série e de dispersão longitudinal para tanques fechados. O único traçador a prover um bom ajuste aos modelos teóricos foi a Dextrana Azul, testada posteriormente para TDH de 3 e 5 horas. Com base nos resultados com este traçador, pode-se inferir que o RAALF possui escoamento que tende ao pistonado.

Palavras-chave: Remoção de matéria orgânica, remoção de nitrogênio, reator terciário.

1 Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Doutor Engenharia Hidráulica e Saneamento – e-mail: <pantojafilho@gmail.com>.

2 Engenheira Ambiental – e-mail: <taisyassuda@gmail.com>.

3 Mestre em Infraestrutura Aeronáutica e professor da Faculdade de Tecnologia da Indústria – SENAI – e-mail: <atila88@gmail.com>.

4 Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Professor da Universidade de São Paulo – USP – e-mail: <foresti@usp.br>.

ABSTRACT

Evaluated the hydrodynamic behavior of a new reactor configuration for polishing effluents from anaerobic reactors, entitled an Aerobic-Anoxic Fixed Bed with downward flow. The bench scale reactor was filled with polyurethane foam cubes (5 mm edge), and its dimensions total height of 100 cm and diameter 9.5 cm. The reactor is equipped with two gas injection points in order to observe the interference of gas injection in the aerobic chamber and injection of biogas in the anoxic chamber. The hydraulic retention time was set at 1 hour with four types of tracers: sodium chloride, Eosin Y, Bromophenol Blue and Blue Dextran. The experimental curves of the residence time distribution were prepared. For purposes of modeling uniparamétricos mathematical models have been used to represent flow in the reactor, namely: n-complete mixing reactors in series and longitudinal dispersion model for closed tanks. The only tracer to provide a good fit to the theoretical templates Blue Dextran was, subsequently tested for HRT of 3 to 5 hours. Based on the results with this tracer, it can be inferred that the RAALF has that tends to slug flow.

Keywords: Removal of organic matter, nitrogen removal, tertiary reactor.

1. INTRODUÇÃO

Com base no bom estabelecimento das vantagens dos reatores de leito fixo devidamente reportados na literatura, tanto para o tratamento secundário quanto para o tratamento terciário de efluentes, este trabalho apresenta a avaliação das características de escoamento de uma nova configuração de reator intitulada Reator Aeróbio-Anóxico de Leito Fixo (RAALF). Este reator, de fluxo descendente, é a proposição de mais um sistema alternativo para o pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios, com enfoque voltado para a remoção de matéria carbonácea e nitrogenada.

O RAALF, com relação à remoção de matéria orgânica carbonácea remanescente e nitrogênio, constitui-se como alternativa promissora, principalmente devido à sua simplicidade operacional e custos adicionados à utilização do biogás produzido no reator UASB (fonte externa de carbono e de elétrons para a desnitrificação). Trata-se de alternativa promissora quando comparada, por exemplo, com as configurações convencionais existentes, pois existe a possibilidade desse reator alcançar a remoção completa de nitrogênio numa única unidade.

Sabe-se que a grande maioria dos reatores contendo biomassa imobilizada tem sido desenvolvida com base em critérios empíricos. A predominância destes sobre os critérios racionais é consequência da variedade e complexidade dos processos interativos que ocorrem nestes reatores, fato que torna muito dificultoso o estudo de fenômenos fundamentais.

A despeito deste fato, o desenvolvimento de novas configurações de reatores deve, fundamentalmente, subsidiar-se nos critérios racionais de otimização e projeto, abordando fenômenos de transferência de massa, cinética, microbiologia e hidrodinâmica do sistema reacional. A realização de estudos hidrodinâmicos, por sua vez, é obrigatória para que modelos para aumento de escala e projeto sejam obtidos. Sua importância reside no estabelecimento de parâmetros para a simulação, aumento de escala e, principalmente, otimização de reatores contendo biomassa imobilizada. As características de escoamento dos reatores estão ligadas à eficiência e ao desempenho dos mesmos (NARDI, 1997 e de NARDI *et al.*, 1999).

Ademais, estudos detalhados sobre os mecanismos hidráulicos em reatores biológicos permitem: detectar problemas associados a falhas operacionais, de projeto e de aumento de escala; desenvolver modelações matemáticas para caracterizar o escoamento; comparar diferentes configurações de reatores, etc (ZAIAT, 2003).

Este trabalho apresenta os resultados obtidos para experimentos de estímulo-resposta no RAALF. Foram utilizados quatro traçadores: Cloreto de Sódio, Eosina Y, Azul de Bromofenol e Dextrana Azul com o intuito de determinar o traçador que forneça a resposta mais confiável, com base no ajuste aos modelos teóricos uniparamétricos, a fim de caracterizar o padrão de escoamento do RAALF.

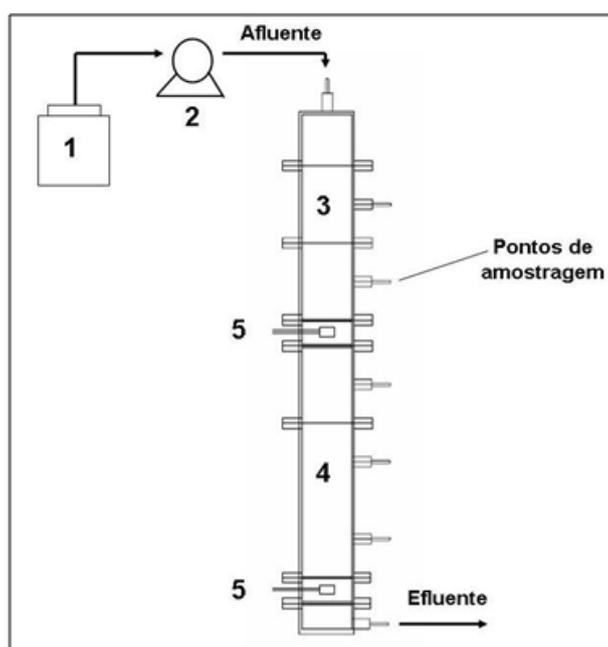
2. METODOLOGIA

2.1. APARATO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados utilizando-se basicamente o aparato experimental representado na Figura 1. O RAALF possuía as seguintes dimensões: comprimento total (L_T) de 100 cm, comprimento (L_U) de 85 cm, diâmetro (D) de 9,5 cm, que resultam uma relação L_T/D de 10,5 e L_U/D de 8,9. O reator possuía um volume total (VT) de 7080 mL, e possuía escoamento do tipo descendente. Também havia dois pontos de injeção de gás no reator, o primeiro situado a 42,5 cm do topo (com a finalidade de suprir gás para a câmara superior, com $VT \sim 2480$ mL) e o segundo a 92,5 cm do topo (com a finalidade de suprir gás para a câmara inferior, com $VT \sim 3540$ mL).

O reator foi empacotado com espuma de poliuretano com 5 cm de aresta, densidade $0,023 \text{ g.cm}^{-3}$, sendo que o arranjo da espuma no leito proporcionou uma porosidade do leito aproximada de 60%. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

FIGURA 1- ESQUEMA REATOR AERÓBIO-ANÓXICO DE LEITO FIXO (RAALF):
1-RESERVATÓRIO AFLUENTE, 2-BOMBA, 3-CÂMARA AERÓBIA, 4-CÂMARA ANÓXICA, 5-PONTOS DE INJEÇÃO DE GÁS



FONTE:

2.2. TRAÇADORES

Os traçadores utilizados neste trabalho foram os seguintes: Cloreto de Sódio, Eosina Y, Azul de Bromofenol e Dextran Blue (Tabela 1). Esses traçadores já foram avaliados em outros trabalhos como Jimenez *et al.* (1988), De Nardi *et al.* (1999) e Lima (2001).

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DOS TRAÇADORES E CONCENTRAÇÃO DE INJEÇÃO

Traçador	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	Concentração de injeção do traçador (C _τ) (mg.l ⁻¹)	Comprimento de onda (λ) (nm)
Cloreto de Sódio	58	1250	-
Eosina Y	692	250	540
Azul de bromofenol	669	100	310
Dextrana Azul	2 x 10 ⁶	15	650

FONTE:

O experimento consistiu de uma série de estudos com traçadores a diferentes condições (Tabela 2). Tais estudos de avaliação dos traçadores foram conduzidos a um tempo de detenção hidráulica (θ_h) de, aproximadamente, 1 hora. A Dextrana Azul ainda foi avaliada a tempos de detenção hidráulica de 3 e 5 horas.

TABELA 2: CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO APLICADAS NO ENSAIO EXPERIMENTAL

Traçador	Aeração	n	OD (mg.l ⁻¹)
Cloreto de Sódio	sem	3	2,4
	superior	3	3,5
	dupla	3	4,2
Eosina Y	sem	3	2,5
	superior	3	3,5
	dupla	3	4,2
Verde de Bromocresol	sem	3	2,1
	superior	3	3,4
	dupla	3	3,9
Dextrana Azul	sem	3	2,0
	superior	3	3,7
	dupla	3	4,5

n: Número de observações

FONTE:

Os ensaios foram do tipo estímulo-resposta (função pulso). Precauções foram tomadas no sentido de garantir que a injeção do traçador fosse a mais próxima possível de um pulso ideal. O volume da solução do traçador foi muito pequeno comparado ao volume total do reator e o tempo de injeção também foi curto quando comparado com o tempo de detenção hidráulica (injeção de 50 mL e tempo de injeção de 7 segundos).

As concentrações de traçadores utilizadas estão baseadas na solubilidade dos mesmos, havendo o cuidado de permitir sua detecção nas análises colorimétricas. Para a leitura das absorbâncias foi utilizado o espectrofotômetro DR 4000. O NaCl, particularmente, foi detectado

a partir da medida da condutividade. Para tanto, foi utilizado um aparato composto por sonda para detecção de condutividade, acoplada a um transdutor CBL da *Texas Instruments*, que por sua vez foi acoplado a uma calculadora TI-89 de mesma marca.

As amostras de efluente foram coletadas em intervalos de tempo regulares de acordo com o tempo de detenção hidráulica aplicado. Os dados do ensaio foram ajustados com auxílio do software Microcal Origin 6.0. O tempo total de ensaio foi o equivalente a três vezes o TDH teórico avaliado.

2.3. DELINEAMENTO MATEMÁTICO

A análise dos dados incluiu a determinação dos termos definidos nas Tabelas 3 e 4, de acordo com Levenspiel (2000).

TABELA 3: DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS UTILIZADAS PARA A OBTENÇÃO DA FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA (E_{θ}) PELO TEMPO DE RESIDÊNCIA MÉDIO ADIMENSIONAL (θ)

Variável	Definição
E_i	C / S
S	$\sum C \Delta t$
t_R	$\frac{\sum t \cdot C \Delta t}{\sum C \Delta t}$
θ	t / t_R
E_{θ}	$t_R \cdot E_i$
σ^2	$\frac{\sum t_i^2 \cdot C_i}{\sum C_i} - t^2$
σ_{θ}^2	σ^2 / t_R^2

FONTE:

TABELA 4: MODELOS TEÓRICOS HIDRODINÂMICOS UNIPARAMÉTRICOS

Modelo	Parâmetro	Equação
Baixa dispersão	D/\bar{L}	$E_0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi(D/\bar{L})}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D/\bar{L})}\right]$
Alta dispersão	D/\bar{L}	$E_0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi(D/\bar{L})}\theta} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D/\bar{L})}\right]$
CSTR em série	$N = 1/\sigma_0^2$	$E_0 = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)} e^{-N\theta}$

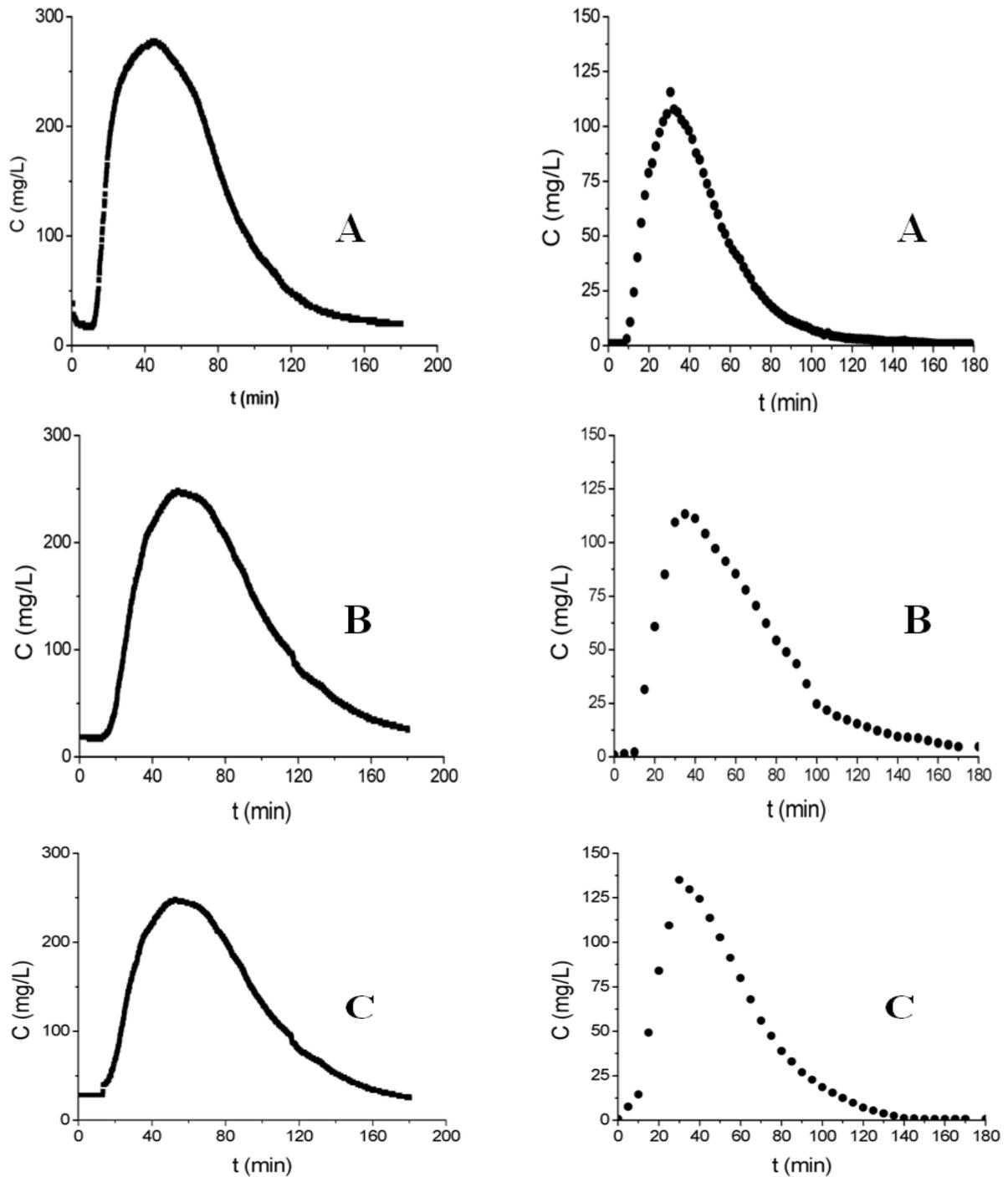
Foram elaboradas curvas de concentração pelo tempo ($C \times t$), curvas de distribuição do tempo de residência (Curva E) como função do tempo adimensional (θ), bem como a variância (σ^2) foi calculada para cada experimento.

Foram utilizados modelos de N-reactores de mistura completa em série e de dispersão longitudinal para tanques fechados. O modelo de N-reactores em série fornece uma idéia sobre o comportamento do reator se este fosse constituído por uma série de reatores de mistura completa. O número de reatores é apresentado pelo N. A dispersão longitudinal, por sua vez, indica se no reator ocorre grande ou pequena dispersão no escoamento hidrodinâmico. Isso está representado pela razão D/uL , denominada número de dispersão, sendo D o coeficiente de difusão, u a velocidade de escoamento e L o comprimento do reator. Tal parâmetro foi calculado a partir da variância das curvas experimentais (LEVENSPIEL, 2000).

3. DESENVOLVIMENTO

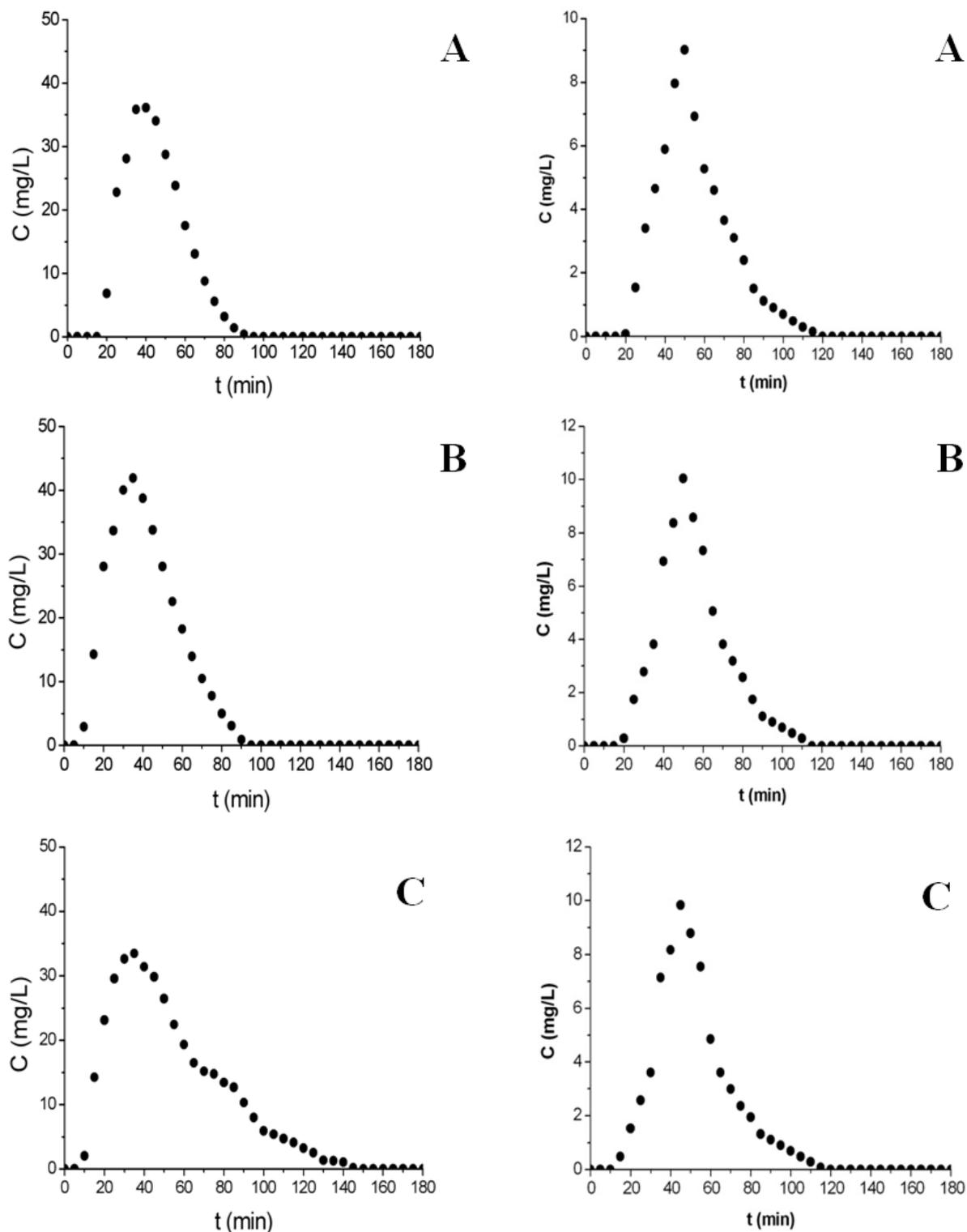
Na Figura 2, estão dispostos os gráficos de concentração pelo tempo para cada traçador e condição de injeção de gás estudada. O efeito de cauda foi percebido nos ensaios realizados com todos os traçadores e em todas as condições experimentais ($t/\theta > 1$), todavia foi muito minimizado com a utilização do traçador Dextrana Azul. As curvas com efeito de cauda prolongado refletem o decaimento vagaroso da concentração detectada na saída do RAALF. Também é possível notar que a injeção de gás intensificou tal efeito. Ressalta-se que a utilização de diferentes traçadores resulta em diferentes curvas-resposta, mesmo em se tratando de ensaios realizados com as mesmas condições de operação. Isto se deve às características intrínsecas de cada traçador.

FIGURA 2. CURVAS RESPOSTAS OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE NO RAALF, TENDO O CLORETO DE SÓDIO (À ESQUERDA) E EOSINA Y (À DIREITA) COMO TRAÇADORES ($\theta_H \sim 1$ H): A) SEM AERAÇÃO; B) COM AERAÇÃO NA CÂMARA SUPERIOR; C) COM AERAÇÃO NAS CÂMARAS SUPERIOR E INFERIOR.



FONTE:

FIGURA 3. CURVAS RESPOSTAS OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE NO RAALF, TENDO O AZUL DE BROMOFENOL (À ESQUERDA) E A DEXTRANA AZUL (À DIREITA) COMO TRAÇADORES ($\theta_H \sim 1$ H): A) SEM AERAÇÃO; B) COM AERAÇÃO NA CÂMARA SUPERIOR; C) COM AERAÇÃO NA CÂMARA SUPERIOR E INFERIOR.



FONTE:

De acordo com a Tabela 5, pode ser observado que houve uma oscilação considerável do tempo de residência médio (t_R), com o incremento da injeção de gás, exceto pelos ensaios realizados com a Dextrana Azul. Nos ensaios realizados com este traçador, notou-se que a

injeção de gás não alterou os valores de tR. Comparativamente dentre os traçadores, verifica-se também que há variação considerável, sendo que o traçador que mais se aproximou de tR foi a Dextrana Azul.

Observa-se que o traçador Cloreto de Sódio foi o que apresentou menor percentual de recuperação, o qual ficou em torno de 65%. Por outro lado, a Dextrana Azul não apresentou este problema, pois mais de 90% da massa injetada foi recuperada em todos os ensaios.

TABELA 5: RESULTADOS OBTIDOS NOS ENSAIOS REALIZADOS

Injeção de gás	Traçador	tR (min)	Min (mg)	Mr (mg)	Mr/Min
Não	NaCl	63,7	1250	815	0,65
Simple	NaCl	76,1	1250	842	0,66
Dupla	NaCl	74,3	1250	834	0,67
Não	Eosina Y	45,6	250	192	0,64
Simple	Eosina Y	60,8	250	236	0,85
Dupla	Eosina Y	49,9	250	233	0,81
Não	Azul de Bromofenol	44,6	100	52	0,52
Simple	Azul de Bromofenol	41,0	100	66	0,66
Dupla	Azul de Bromofenol	52,8	100	74	0,74
Não	Dextran Blue	55,2	15	12	0,82
Simple	Dextran Blue	55,4	15	13	0,90
Dupla	Dextran Blue	51,4	15	14	0,91

FORTE:

A partir da construção das curvas DTR e as respectivas tentativas de ajuste aos modelos uniparamétricos, percebeu-se que os traçadores avaliados não foram satisfatórios, sendo que a única exceção ficou por conta da Dextrana Azul, cuja utilização proporcionou bom ajuste aos modelos, conforme pode ser verificado na Tabela 6 e nos gráficos da Figura 4. O traçador Cloreto de Sódio foi o que apresentou menor correlação entre os dados experimentais e os modelos. De forma geral, verificou-se que os traçadores utilizados não foram adequados para descrever de forma satisfatória o comportamento hidrodinâmico do RAALE.

Como os ensaios foram realizados sob condições abióticas, a explicação mais comum que reside na interação entre a biomassa e o traçador (ex: adsorção ou absorção) não pode ser aplicada neste caso. Logo, pode-se considerar o efeito de um fenômeno de difusão, também verificado por Jimenez *et al.* (1988) e De Nardi *et al.* (1999) no estudo hidrodinâmico em leitos porosos. Antes da introdução do traçador, os poros estão preenchidos apenas com água, logo a concentração do traçador nos poros é igual a zero.

À medida que o distúrbio em forma de pulso passa através do leito, a concentração de traçador no fluxo principal cresce e um gradiente se forma. Neste momento, a difusão toma lugar a partir do fluxo principal em direção aos poros. Em seguida, quando o distúrbio em forma de pulso passou, a concentração de traçador no fluxo principal tende a diminuir e, eventualmente, se torna menor que a concentração dentro dos poros, o que provoca a inversão do gradiente e a difusão passa a ocorrer, desta forma, em sentido contrário. Durante os ensaios com os traçadores, esta situação pode ser detectada pelo decaimento vagaroso da curva resposta.

TABELA 7: COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO OBTIDOS PARA O AJUSTE DOS MODELOS TEÓRICOS, AS CURVAS EXPERIMENTAIS OBTIDAS PARA CADA EXPERIMENTO NO RAALF PARA UM TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA DE 1 HORA

Traçador	Injeção de gás	Coeficiente de Correlação		
		N-CSTR em série	Baixa dispersão	Alta dispersão
Cloreto de sódio	Não	0,325	0,320	0,315
	Simples	0,412	0,396	0,410
	Dupla	0,400	0,395	0,385
Eosina Y	Não	0,889	0,888	0,865
	Simples	0,879	0,875	0,875
	Dupla	0,648	0,620	0,633
Azul de Bromofenol	Não	0,694	0,684	0,689
	Simples	0,767	0,757	0,763
	Dupla	0,632	0,592	0,605
Dextrana Azul	Não	0,956	0,976	0,978
	Simples	0,958	0,986	0,955
	Dupla	0,978	0,988	0,957

FORTE:

No mais, as diferentes características dos traçadores também afetaram os parâmetros. Por exemplo, o número de dispersão e parâmetro N são consideravelmente diferentes de um experimento para outro. Foram verificadas mudanças nos parâmetros em função das diferentes condições de operação (com e sem injeção de gás), bem como pelas próprias características dos traçadores.

Nota-se, com base na Tabela 8, que cada traçador fornece diferentes respostas hidrodinâmicas e a interpretação das características do escoamento é claramente dependente do traçador escolhido para a avaliação do fenômeno. Por exemplo, os dados obtidos com a Dextrana Azul indicam baixo grau de mistura do reator, enquanto um alto grau é predito pelos ensaios realizados com a Eosina Y e Cloreto de Sódio. Percebe-se também que a injeção de gás modifica ligeiramente tais resultados para ensaios realizados com o mesmo traçador. Considerando que as condições de operação são as mesmas para todos os experimentos, pode-se afirmar que determinados traçadores são inadequados para prever respostas confiáveis em sistemas heterogêneos contendo meios porosos. Portanto, a utilização de tais traçadores pode levar a erros de projeto e no aumento de escala destes sistemas.

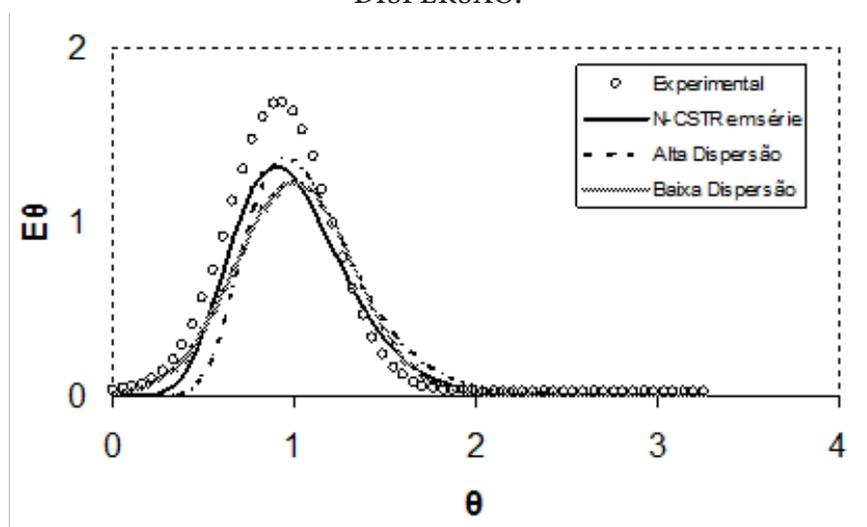
TABELA 8: PARÂMETROS DOS MODELOS AJUSTADOS OBTIDOS PARA CADA EXPERIMENTO NO RAALF PARA UM TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA DE 1 HORA

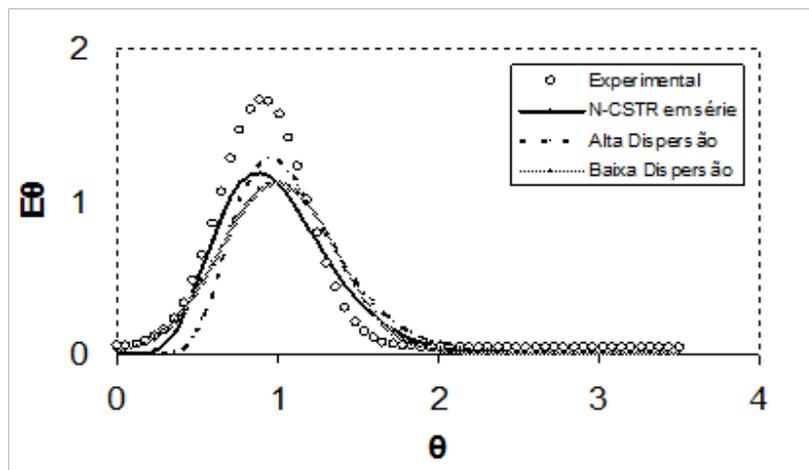
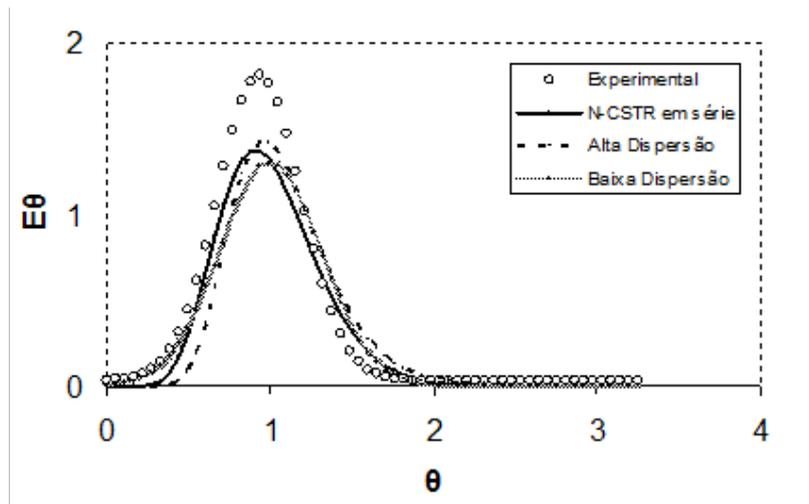
Traçador	Injeção de gás	uD/L	N
Cloreto de sódio	Não	0,151	3
	Simples	0,116	4
	Dupla	0,125	4
Eosina Y	Não	0,151	3
	Simples	0,148	3
	Dupla	0,135	4
Azul de Bromofenol	Não	0,051	10
	Simples	0,082	6
	Dupla	0,133	4
Dextrana Azul	Não	0,021	10
	Simples	0,023	11
	Dupla	0,033	8

FONTE:

Na Figura 4 estão dispostos os gráficos das curvas de DTR para o traçador Dextrana Azul, para tempo de detenção hidráulica de 1 hora, aproximadamente.

FIGURA 4. CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE UTILIZANDO O TRAÇADOR AZUL DE BROMOFENOL E MODELO DE N-REACTORES DE MISTURA PERFEITA EM SÉRIE, ALTA E BAIXA DISPERSÃO.





FONTE:

Analisando-se a Tabela 9, na qual estão apresentados os resultados obtidos para o Traçador Dextrana Azul em tempos de detenção hidráulica de 1, 3 e 5 horas, verifica-se que a introdução de gás ao sistema altera a resposta hidrodinâmica do reator, sendo que sua introdução aumenta o grau de mistura do mesmo, fato que pode ser verificado a partir da variação de uD/L e de N . De qualquer forma, para todas as condições ensaiadas, os resultados mostraram que o RAALF possui comportamento hidrodinâmico que tende ao escoamento pistonado. Nota-se que o aumento do TDH também provocou variação de uD/L e de N , sendo que à medida em que o TDH é aumentado, ocorre a diminuição dos parâmetros.

TABELA 9: PARÂMETROS DOS MODELOS AJUSTADOS OBTIDOS PARA CADA EXPERIMENTO NO RAALF PARA UM TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA DE 1, 3 E 5 HORAS

TDH	Injeção de gás	uD/L	N
1	Sem	0,021	10
	Simples	0,023	11
	Dupla	0,033	8
3	Sem	0,025	9
	Simples	0,025	9
	Dupla	0,030	7
5	Sem	0,027	8
	Simples	0,030	7
	Dupla	0,050	6

FONTE:

4. CONCLUSÃO

A comparação efetuada a partir das curvas de distribuição do tempo de residência obtidas nos experimentos realizados no RAALF, utilizando diferentes traçadores, permitiu concluir que as características do traçador afetaram demasiadamente a forma das curvas e os parâmetros dos modelos matemáticos. Os traçadores empregados, com exceção da Dextrana Azul, não são considerados adequados para a avaliação das curvas DTR, devido ao fenômeno de difusividade efetiva no meio, o qual distorceu a forma das curvas DTR.

A interferência das características dos traçadores nos parâmetros dos modelos matemáticos foi relevante, sendo que todos os traçadores indicaram um grau maior de mistura do RAALF, com exceção da Dextrana Azul. Nos ensaios realizados com a Dextrana Azul, a correlação entre as curvas experimentais e os modelos uniparamétricos foi satisfatória. A introdução de gás ao sistema provocou aumento do grau de mistura no RAALF. De acordo com os ensaios realizados, conclui-se que o escoamento no RAALF tende ao pistonado.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas de Iniciação Científica e de Doutorado concedidas e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento do Projeto Temático.

REFERÊNCIAS

- DE NARDI, I.R. **Influência das características do traçador nas curvas de distribuição de tempos de residência em reator anaeróbio horizontal de leito fixo**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- DE NARDI, I.R., ZAIAT, A., M., FORESTI, E. Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors. **Bioprocess Engineering**, n.21, p. 469-476, 1999.
- ZAIAT, A. **Desenvolvimento e análise de biorreatores anaeróbios contendo células imobilizadas para tratamento de águas residuárias**. Texto (Livre Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- JIMENEZ, B., NOYOLA, A., CAPDEVILLE, B., ROUSTAN, M., FAUP, G. (1988) Dextran blue colorant as a reliable tracer in submerged filters. **Water Research**, n. 22, p.1253-51257.
- LIMA, C.A.A. **Tratamento de esgoto sanitário em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) – Escala Piloto**. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**, Vol. 1 e 2 , Edgard Blucher, São Paulo, 2000.

MODELAGEM DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL

Louise Maria Janz Taborda¹, Leticia Raphaela Alves da Silva Belinovski Damico², Denise Aparecida Zempulski³, Ana Ferrari Lima⁴, Gimerson Weigert Subtil⁵, Leandro Izidio Lopes⁶, Rubiane Ganascim Marques⁷

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio Ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

Neste estudo foi analisada a adsorção sobre uma solução aquosa de efluente oriundo da indústria papelreira em carvão ativo. Os experimentos foram realizados em laboratório utilizando reator batelada com agitação e controle de temperatura. Nos testes foram encontrados o tempo de equilíbrio, o efeito da concentração de adsorvente, concentração de efluente e temperatura de adsorção. Com os resultados obtidos foram modeladas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin e determinados os parâmetros termodinâmicos a 25, 55, 75 e 95°C. O tempo ideal de contato foi de 60 minutos e a concentração de carvão ativo escolhida foi de 2 g/L. A isoterma que apresentou melhor ajuste aos dados foi a de Langmuir. E as grandezas termodinâmicas obtidas foram: $\Delta H = 9,25$ KJ/mol revelando a natureza física da adsorção sendo este um processo endotérmico; e $\Delta S = 0,082$ KJ/mol.K indicando que houve aumento da afinidade sólido-líquido na interface. Também a energia livre de Gibbs revelou que o processo ocorre espontaneamente e a temperatura favorece a adsorção.

Palavras-chave: Adsorção, Isotermas, Termodinâmica.

- 1 Acadêmica do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba - PR – e-mail: <louise_taborda@hotmail.com>.
- 2 Acadêmica do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba - PR – e-mail: <le_belinovski@hotmail.com>.
- 3 Docente do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba - PR – e-mail: <denise.zempulski@gmail.com>.
- 4 Docente do curso de Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos da UTFR – Apucarana - PR – e-mail: <anaeq@hotmail.com >.
- 5 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba - PR – e-mail: <weigert_subtil@hotmail.com>.
- 6 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba - PR – e-mail: <leandroflopinho@hotmail.com>.
- 7 Docente Doutora do curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR -Campus Pato Branco - PR – e-mail: <rubianegm@gmail.com>.

ABSTRACT

In this study was analyzed the adsorption of aqueous effluent arising from the paper industry in charcoal. The experiments were performed in a laboratory using batch reactor with stirring and temperature control. In tests time balance found, the effect of the concentration of adsorbent concentration and temperature adsorption effluent. With the results were modeled isotherms of Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin and determined the thermodynamic parameters 25, 55, 75 e 95°C. The ideal contact time found was 60 minutes and the chosen concentration of active carbon was 2 g/L. The isotherm showed the best fit to the data was the Langmuir. And the obtained thermodynamic properties were: $\Delta H = 9.25$ KJ/mol showing that the physical nature of this adsorption being an endothermic process; and $\Delta S = 0.082$ KJ/mol.K indicating that there was increased affinity in the solid- liquid interface. Also, the Gibbs free energy revealed that the process occurs spontaneously and the temperature favors the adsorption.

Keywords: Adsorption, Isotherms, Thermodynamics.

1. INTRODUÇÃO

As indústrias são responsáveis por milhões de toneladas de rejeitos sólidos, líquidos e gasosos que sobram em seus processos produtivos, sendo a grande maioria nociva ao meio ambiente.

Dentre estes rejeitos está o efluente de celulose e papel gerado pelo processo de branqueamento; onde o Brasil se destaca como o quarto maior produtor de celulose do mundo e a produção brasileira em 2012 foi de 13.977 toneladas de celulose. Da polpa produzida no país, mais de 80% das fibras são submetidas a algum processo de branqueamento (BRACELPA, 2014).

No branqueamento as moléculas de lignina que não foram solubilizadas durante o cozimento são fragmentadas em diferentes tamanhos e o efluente gerado tem como principal constituinte fragmentos de lignina e sais inorgânicos (sulfatos e cloretos). E também apresenta uma grande variedade de matéria orgânica com baixa biodegradabilidade, alta coloração e toxicidade elevada (PERALTA et al., 1996).

Os tratamentos de efluentes aquosos industriais, baseados em processos físico-químicos e biológicos de degradação, são os mais utilizados. Isso se deve a características como baixo custo e possibilidade de tratar grandes volumes. Porém, requerem longos tempos de residência e resultam em baixa eficiência na remoção de compostos coloridos (YEGER et al., 2000).

O descarte de efluentes que contém alta coloração no leito dos rios pode levar às seguintes consequências: coloração de corpos d'água, limitação da capacidade de reoxigenação das águas, diminuição da penetração da luz solar que por sua vez perturba as atividades fotossintéticas no sistema aquático e toxidade aguda e crônica (ARAMI et al., 2006; KADIRVELU et al., 2005).

Existem estudos com eletrocoagulação, ozonização, fotocatalise, filtração por membrana e lodos ativados para retirada da coloração. Porém, o fenômeno da adsorção tem despertado interesse ao longo dos anos por pesquisadores que desenvolveram estudos principalmente para tratamento de efluente da indústria têxtil (MANE et al., 2007).

Diversos adsorventes tem sido desenvolvidos em pesquisas sobre adsorção. Porém, para ser comercialmente importante, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis como eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, baixo custo, aglomeração, inércia química, densidade e área interfacial (GOMIDE, 1980).

Os carvões ativados são uns dos adsorventes mais antigos usados na indústria, devido as suas propriedades únicas como a sua porosidade altamente desenvolvida, grande área de superfície, as características estruturais e elevado grau de reatividade superficial (BANSAL et al., 2002).

O processo de adsorção consiste numa operação de transferência de massa do tipo sólido – fluido onde se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias presentes em soluções líquidas ou gasosas, permitindo separá-las dos demais componentes (GOMIDE, 1980).

A união entre o adsorvente e o adsorbato pode ser tão forte de modo a apresentar características de uma reação química, sendo denominado quimissorção ou adsorção química. Em outras situações, esta união é fraca sendo chamada de fisissorção ou adsorção física (GOMIDE, 1980).

Assim, para o desenvolvimento de um sistema de adsorção é importante descrever os dados de equilíbrio através de um modelo matemático, em que normalmente são utilizadas as isotermas de adsorção (SCHNEIDER, 2008).

A forma de uma isoterma não só fornece informações sobre a afinidade das moléculas, mas também reflete o possível mecanismo de adsorção das moléculas de adsorbato (ANNADURAI et al., 2007; MANE et al., 2007; TURABIK, 2008; WONG et al., 2004, DABROWSKI, 2001).

E a avaliação da termodinâmica é um dos critérios mais fortes para determinação da viabilidade do processo. Desse modo, são avaliados ΔG (mudança da energia livre de Gibbs), ΔH (variação de entalpia) e ΔS (variação de entropia).

O valor de ΔG é fundamental para determinar o fenômeno da adsorção de um fluido sobre a superfície de um sólido, onde a reação pode ocorrer de forma espontânea ou não espontânea. Também altos valores negativos de ΔG indicam uma adsorção favorável e altamente energética (SCHNEIDER, 2008).

A entalpia é de suma importância para indicar a natureza química ou física do processo e ainda, se o sistema absorve ou libera calor (CRINI e BADOT, 2008).

Logo, a entropia fornece a relação de afinidade entre adsorbato e adsorvente ocorrida na interface (SCHNEIDER, 2008).

O objetivo deste trabalho é avaliar a redução da coloração do efluente da indústria de celulose e papel, o tempo de equilíbrio do processo, a concentração ideal de carvão ativo, obter a modelagem das isotermas e verificar o comportamento termodinâmico de adsorção através das variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

2. METODOLOGIA

Adsorbato: O adsorbato utilizado foi o efluente da etapa final do processo de branqueamento de celulose e papel, cedido por uma indústria da região.

Adsorvente: Como adsorvente foi empregado o carvão ativo em pó (BIOTEC) obtido comercialmente.

2.1. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Todos os experimentos foram realizados em batelada, com temperatura controlada, utilizando agitadores magnéticos, filtros de 0,45 µm e colorímetro (DR 890 HACH) para as leituras de cor.

Primeiramente foi determinado o tempo de equilíbrio do processo e a concentração ideal de carvão ativo e com os respectivos resultados foram modeladas as isotermas de equilíbrio e avaliada a termodinâmica do processo.

2.2. TEMPO DE EQUILÍBRIO

O tempo de equilíbrio foi encontrado a 25°C (+/- 2°C), 1,0 g.L⁻¹ de carvão ativo, 250 mL de efluente com diluição na proporção de 0, 1:1, 1:2 e tempos de contato entre adsorvente e adsorbato de 0, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos. Em cada um destes tempos de contato foram tomadas alíquotas de 5 mL que foram filtradas e submetidas as leituras de cor.

Através destas leituras foram obtidos os percentuais de remoção (%R) dos efluentes (equação 1), as capacidades de adsorção no equilíbrio (q_e) (equação 2) e foi avaliado o comportamento do processo de adsorção em relação ao tempo.

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

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

onde, C₀ e C_e são as concentrações inicial e final na fase líquida (mg L⁻¹), m é a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

2.3. CONCENTRAÇÃO DE ADSORVENTE

Foram preparadas amostras contendo 250 mL de efluente sem diluição com concentrações de carvão ativo de 0; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0; 4,8; 5,6; 6,4; 7,2; 8,0; 12; 16; 24; 32 e 40 g/L que permaneceram em contato por 60 minutos a 25°C (+/- 2°C). Após este período foram retiradas alíquotas de 5 mL, filtradas e dispostas a leitura de cor. Assim, foram calculadas as capacidades de adsorção no equilíbrio (equação 2) para cada uma das amostras.

2.4. MODELAGEM E ESTUDO TERMODINÂMICO

Para modelagem e estudo termodinâmico foram preparadas soluções contendo 2,0 g L⁻¹ de carvão ativo, efluente diluído conforme Tabela 1, em temperaturas de 25, 55, 75 e 95°C durante 60 min. Após este período tomou-se alíquotas de 5 mL que passaram pelos filtros e foram analisadas no colorímetro.

TABELA 1- RELAÇÃO EFLUENTE/ÁGUA DOS EXPERIMENTOS.

Nº Amostra	Volume de Efluente	Volume de Água
1	50	200
2	100	150
3	150	100
4	200	50
5	250	0

FONTE:

2.5. MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Foram propostos diversos modelos procurando interpretar o fenômeno de adsorção, onde se diferenciam através do conceito e modelagem matemática utilizada. Na pesquisa foram empregados os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Elovich.

2.6. MODELO DE LANGMUIR

O primeiro modelo teórico de adsorção foi proposto por Irving Langmuir em 1916, admitindo as seguintes hipóteses (SCHMAL, 2011):

- A superfície de um sólido contém um número definido de sítios para a adsorção e cada sítio pode adsorver somente uma molécula;
- Todos os sítios possuem a mesma entalpia de adsorção;
- A adsorção independe da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança;
- No equilíbrio a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção.

Este modelo é o mais importante para a catálise heterogênea, pois praticamente faz parte de todas as expressões cinéticas das reações catalisadas e assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea, sendo representado pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{K C_e q_m}{1 + K C_e} \quad (3)$$

em que q_m representa a adsorção máxima (mg g^{-1}), q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e K é constante do modelo (L mg^{-1}) equivalente à constante de equilíbrio químico nas reações.

2.7. MODELO DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich foi introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais e uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma dependência entre o grau de cobertura e o calor de adsorção, em que o calor de adsorção decresce logaritmicamente com o grau de cobertura (SCHMAL, 2011).

É aplicada em casos não ideais, pois considera superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas sendo expressa da seguinte forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

onde K_F e n são constantes empíricas características do sistema que decrescem com a temperatura. Em que K_F [(mg g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}] representa a capacidade de adsorção, n é o fator de heterogeneidade, q_e a quantidade do adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹) e C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L⁻¹).

2.8. MODELO DE TEMKIN

O modelo de Temkin contém um fator que mostra como ocorrem as interações entre o adsorbato e o adsorvente e que o processo de adsorção é caracterizado por uma distribuição uniforme das energias de ligação. Desse modo, propôs um modelo assumindo que os calores de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminuem linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente, devido a estas interações (HAMDAOUI e NAFFRECHOUX, 2007). Este modelo é descrito como:

$$\Theta = \frac{RT}{\Delta Q} + \ln K_0 C_e \quad (5)$$

em que θ é a cobertura fracionada, R a constante universal dos gases (kJ/mol.K), T é a temperatura (K), $\Delta Q = (-\Delta H)$ é a variação do calor de adsorção (kJ mol⁻¹), e K_0 é a constante de equilíbrio de Temkin (L mg⁻¹).

2.9. MODELO DE ELOVICH

O modelo de Elovich baseia-se no princípio cinético de que os sítios de adsorção aumentam exponencialmente com a adsorção.

Através do conceito de superfície de adsorção eficaz supõe-se que as moléculas são adsorvidas em várias camadas sobre a superfície de adsorção e não há nenhuma diferença entre a adsorção de moléculas na superfície do adsorvente e adsorção sobre as moléculas adsorvidas. Neste mecanismo a adsorção pode formar ilimitadas camadas (ELOVICH e LARINOV, 1962). Logo então, é expresso da seguinte forma:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_e C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (6)$$

onde K_e é a constante de equilíbrio de Elovich (L mg⁻¹), q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹), q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹) e C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L⁻¹).

2.10. EXPRESSÕES LINEARIZADAS DAS ISOTERMAS

Os valores experimentais de q_e e C_e são inicialmente tratados com as equações linearizadas (Tabela 2), a fim de determinar os parâmetros das isotermas. E os coeficientes de correlação linear (R^2) mostram o ajuste entre os dados experimentais e as formas linearizadas.

Posteriormente, as isotermas são construídas no EXCEL utilizando inicialmente estes parâmetros e os novos parâmetros foram estimados pelo método dos mínimos quadrados.

A modelagem mostra a sobreposição entre os resultados experimentais e os resultados teóricos calculados. E os erros médios percentuais (% ERRO) calculados de acordo com a equação 7 indicam o ajuste entre a capacidade de adsorção no equilíbrio obtidos experimentalmente e os valores utilizados para traçar as isotermas (HAMDAOUI e NAFFRECHOUX, 2007).

$$\%ERRO = \frac{100}{n} \sum_0^n \frac{|q_{exp} - q_{calc}|}{q_{calc}} \quad (7)$$

onde q_{exp} e q_{calc} correspondem as quantidades adsorvidas no equilíbrio obtidas experimentalmente e estimadas pelo modelo e n é a quantidade de amostras presentes.

TABELA 2: MODELOS DE ISOTERMAS E SUAS FORMAS LINEARES.

Isoterma	Equação	Expressão linear	Gráfico
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
Langmuir-1		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$
Langmuir-2	$q_e = \frac{K C_e q_m}{1 + K C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e
Langmuir-3		$q_e = -\frac{1}{K} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	q_e vs. $\frac{q_e}{C_e}$
Langmuir-4		$\frac{q_e}{C_e} = -K q_e + K_L q_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs. q_e
Langmuir-5		$\frac{1}{C_e} = K q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e}$ vs. $\frac{1}{q_e}$
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = K_e C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_e q_m - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ vs. q_e
Temkin	$\Theta = \frac{RT}{\Delta Q} + \ln K_0 C_e$	$\Theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e$	Θ vs. $\ln C_e$

FONTE: HAMDAOUI E NAFFRECHOUX, (2007)

2.11. TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO

A energia de Gibbs é a diferença entre a variação da entalpia de adsorção (ΔH) e a variação da entropia de adsorção (ΔS), a uma temperatura constante e pode ser calculada pela equação (8) em sua forma linearizada:

$$\Delta G = -RT \ln K_D \quad (8)$$

em que R é a constante universal dos gases ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e K_D é a constante de equilíbrio ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) obtida através do gráfico de Langmuir 4 e extrapolando q_e para zero (DOTTO *et al*, 2011).

E as mudanças de ΔH e ΔS de uma reação de adsorção podem ser determinadas utilizando a equação de van't Hoff (9). Através do gráfico $\ln(K_D \cdot 10^3)$ versus $\frac{1}{T}$, é obtida uma reta com coeficiente angular $\frac{\Delta H}{R}$ e linear $\frac{\Delta S}{R}$.

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

3. DESENVOLVIMENTO

3.1. TEMPO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

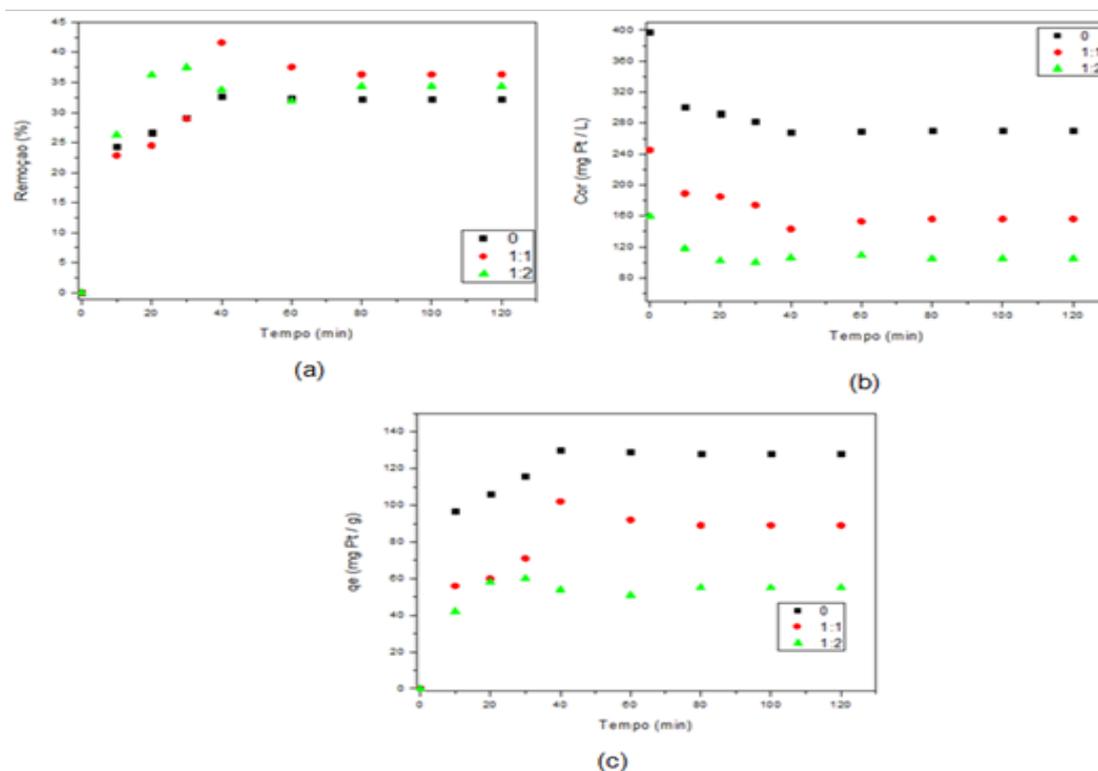
A Tabela 3 mostra os resultados de cor, percentuais de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio obtido para cada amostra que também podem ser visualizados graficamente na Figura 1.

TABELA 3: RESULTADOS DE COR, REMOÇÃO DE COR (%) E CAPACIDADE DE ADSORÇÃO NO EQUILÍBRIO.

Tempo (min)	Cor (mg Pt L ⁻¹)			% de remoção			q _e (mg Pt g ⁻¹)		
	0	1:1	1:2	0	1:1	1:2	0	1:1	1:2
0	398	245	160	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	301	189	118	24,37	22,86	26,25	97,0	56,0	42,0
20	292	185	102	26,63	24,49	36,25	106	60,0	58,0
30	282	174	100	29,15	28,98	37,50	116	71,0	60,0
40	268	143	106	32,66	41,63	33,75	130	102	54,0
60	269	153	109	32,41	37,55	31,88	129	92,0	51,0
80	270	156	105	32,16	36,33	34,38	128	89,0	55,0
100	270	156	105	32,16	36,33	34,38	128	89,0	55,0
120	270	156	105	32,16	36,33	34,38	128	89,0	55,0

FONTE:

FIGURA 1: TEMPO DE EQUILÍBRIO: (A) PERCENTUAIS DE REMOÇÃO X TEMPO, (B) COR X TEMPO, (C) CAPACIDADE DE ADSORÇÃO NO EQUILÍBRIO X TEMPO.



FONTE:

Com os resultados observa-se que o tempo de equilíbrio de adsorção é atingido próximo aos 60 minutos, onde a capacidade de adsorção no equilíbrio, a cor e o percentual de remoção a partir deste não apresentam mudança significativa.

O percentual de remoção obtido no equilíbrio foi de aproximadamente: 32% para o efluente sem diluição, 36% para o efluente diluído na proporção de 1:1 e 34% para o efluente diluído na proporção de 1:2. Desse modo, a melhor relação entre adsorvente e adsorbato é a do efluente com diluição de 1:1, pois apresentou maior percentual de remoção após atingir o equilíbrio.

3.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CARVÃO ATIVO

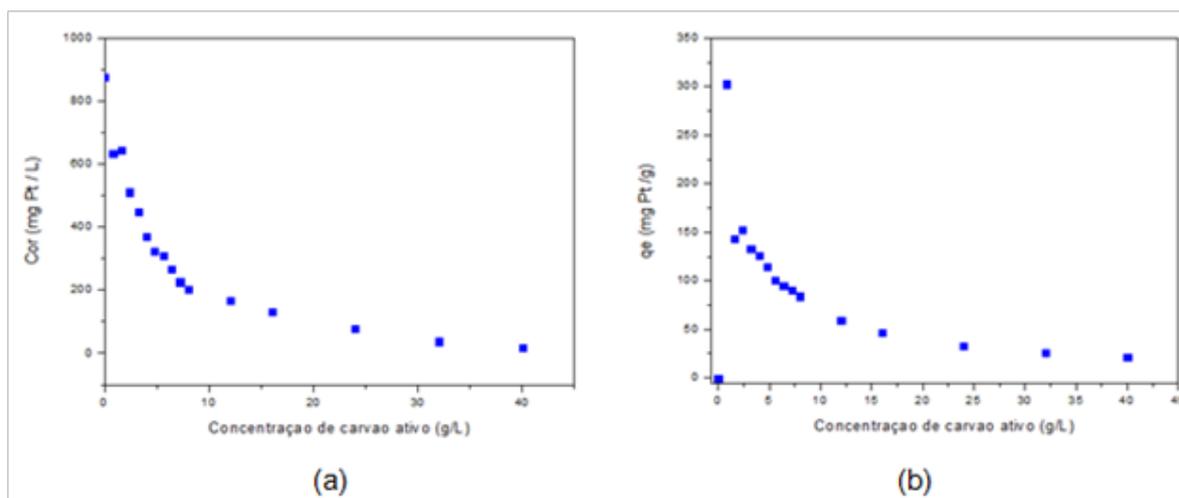
O objetivo de variar a massa inicial de carvão na solução é com o intuito de avaliar sua influência no processo de adsorção. As concentrações de carvão utilizadas com os resultados de cor e capacidade de adsorção no equilíbrio obtidos estão dispostos na Tabela 4 e a Figura 2 representa graficamente estes resultados.

TABELA 4: RESULTADOS OBTIDOS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CARVÃO ATIVO.

Concentração de Carvão Ativo (g L ⁻¹)	Cor obtida após experimento(mg Pt L ⁻¹)	qe (mg Pt g ⁻¹)
0	876	0
0,8	624	302,50
1,6	646	143,75
2,4	511	152,08
3,2	449	133,44
4,0	370	126,50
4,8	324	115,00
5,6	310	101,07
6,4	268	95,00
7,2	226	90,28
8,0	203	84,13
12	166	59,17
16	131	46,56
24	77,0	33,29
32	37,0	26,22
40	17,0	21,48

FONTE:

FIGURA 2: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CARVÃO ATIVO: (A) CONCENTRAÇÃO DE COR E (B) CAPACIDADE DE ADSORÇÃO NO EQUILÍBRIO.



FORTE:

Esta pesquisa mostrou que aumentando a concentração de carvão a remoção de cor dos compostos também aumenta, porém a partir de uma determinada concentração esta redução é mais lenta.

Este efeito ocorre, porque depois de certa quantidade de carvão, é obtido o equilíbrio entre as fases líquida e sólida da mistura, ou seja, haverá mínima ou praticamente nenhuma remoção do composto mesmo aumentando a dosagem de carvão (Schneider 2008),

A concentração de carvão ativo adotada foi de 2 g L^{-1} , pois se verificou que esta quantidade é suficiente para se atingir resultados satisfatórios e a capacidade de adsorção no equilíbrio dos valores próximos a este é praticamente constante.

3.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os parâmetros das isotermas de cada modelo com as respectivas correlações estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5: PARÂMETROS DAS ISOTERMAS.

ISOTERMAS	TEMPERATURA (K)			
LANGMUIR 1	298	328	348	368
K (L mg Pt⁻¹)	-6,37 10 ⁻⁴	-1,17 10 ⁻³	-1,60 10 ⁻³	-1,40 10 ⁻³
q_m (mg Pt g⁻¹)	-1000	-500	-500	-500
R²	0,966	0,998	0,941	0,932
LANGMUIR 2				
K (L mg Pt⁻¹)	-5,76 10 ⁻⁴	-1,17 10 ⁻³	-9,58 10 ⁻⁴	-3,29 10 ⁻⁴
q_m (mg Pt g⁻¹)	-1000	-500	-1000	-2873,56
R²	0,290	0,916	0,224	0,026
LANGMUIR 3				
K (L mg Pt⁻¹)	-1,97 10 ⁻³	-1,46 10 ⁻³	3,35 10 ⁻³	-4,54 10 ⁻³
q_m (mg Pt g⁻¹)	-188,4	-377	-89,10	31,69
R²	0,840	0,957	0,341	0,211
LANGMUIR 4				
K (L mg Pt⁻¹)	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001
q_m (mg Pt g⁻¹)	-453	-566	-929	-832
R²	0,840	0,957	0,341	0,211
LANGMUIR 5				
K (L mg Pt⁻¹)	-9,02 10 ⁻⁴	-0,001	-0,001	-0,001
q_m (mg Pt g⁻¹)	-682,05	-582	-752	-656
R²	0,966	0,998	0,941	0,932
FREUNDLICH				
K_F ((mg Pt g⁻¹) (L mg Pt⁻¹)^{1/n})	0,194	0,123	0,409	0,537
N	0,789	0,732	0,827	0,887
R²	0,879	0,984	0,920	0,871
TEMKIN				
ΔQ (J mol⁻¹)	11,60	11,34	12,13	14,46
K₀ (L mg Pt⁻¹)	1,33. 10 ⁻²	1,25. 10 ⁻²	1,68. 10 ⁻²	1,67. 10 ⁻²
R²	0,653	0,845	0,895	0,874
ELOVICH				
K_e (L mg Pt⁻¹)	-5,28. 10 ⁻⁴	-6,14. 10 ⁻⁴	-9,11. 10 ⁻⁴	-8,05. 10 ⁻⁴
q_m (mg Pt g⁻¹)	-1000	-1000	-1000	-1000
R²	0,809	0,971	0,411	0,260

FONTE:

A qualidade do ajuste das linearizações foi verificada de acordo com os coeficientes de correlação linear (R²).

Das cinco equações linearizadas da isoterma de Langmuir, apenas a Langmuir 1 e 2 são as mais utilizadas por diversos pesquisadores, pois apresentam menores desvios em relação as outras linearizações (HAMDAOUI e NAFFRECHOUX, 2007).

Entretanto, neste trabalho, as linearizações de Langmuir que apresentaram maior ajuste foram a Langmuir 1 e 5. Já os modelos de Temkin e Elovich não são adequados para representar o processo, pois a correlação obtida foi baixa. E a expressão linearizada de Freundlich apresentou uma boa correlação comparada as de Temkin e Elovich sendo inferior apenas à de Langmuir.

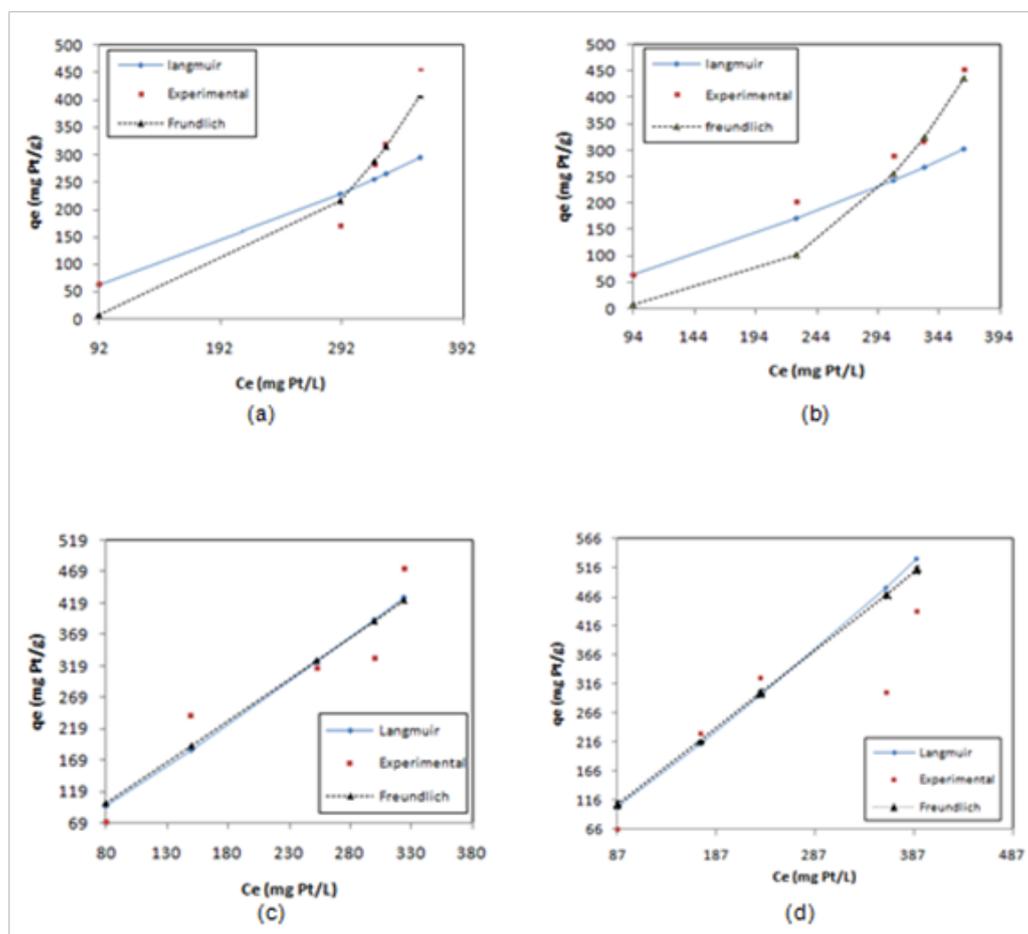
Assim, os modelos de Temkin e Elovich foram desclassificados e então, modeladas apenas as isotermas de Langmuir e Freundlich (Figura 3). A Tabela 6 contém os novos parâmetros obtidos juntamente com o percentual do erro médio para cada temperatura.

TABELA 6: PARÂMETROS OBTIDOS COM A MODELAGEM DAS ISOTERMAS.

ISOTERMAS	TEMPERATURA (K)			
	298	328	348	368
LANGMUIR				
K (L mg Pt⁻¹)	$-6,37 \cdot 10^{-4}$	$-1,17 \cdot 10^{-3}$	$-3,77 \cdot 10^{-4}$	$-1,40 \cdot 10^{-3}$
q_m (mg Pt g⁻¹)	-1000	-500	-3074,36	-500
%ERRO	11,66	20,45	17,33	18,52
FREUNDLICH				
K_F ((mg Pt g⁻¹) (L mg Pt⁻¹)^{1/n})	$4,75 \cdot 10^{-6}$	0,123	1,094	0,537
n	0,322	0,732	0,970	0,887
%ERRO	195,41	196,04	17,43	17,72

FONTE:

FIGURA 3: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO: (A) 298 K, (B) 328 K, (C) 348 K, (D) 368 K.



FONTE:

Observando os gráficos nota-se que as isotermas de Langmuir e Freundlich em 348 e 368 K se sobrepõem e os pontos experimentais encontram-se dispersos, mas as isotermas em 298 e 328 K não se sobrepõem de modo que os pontos ficam mais próximos a isoterma de Freundlich.

Porém, analisando o %ERRO é possível observar que neste caso, a isoterma que descreve o processo de adsorção é a isoterma de Langmuir, pois Freundlich apresentou percentuais de erros maiores.

3.4. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

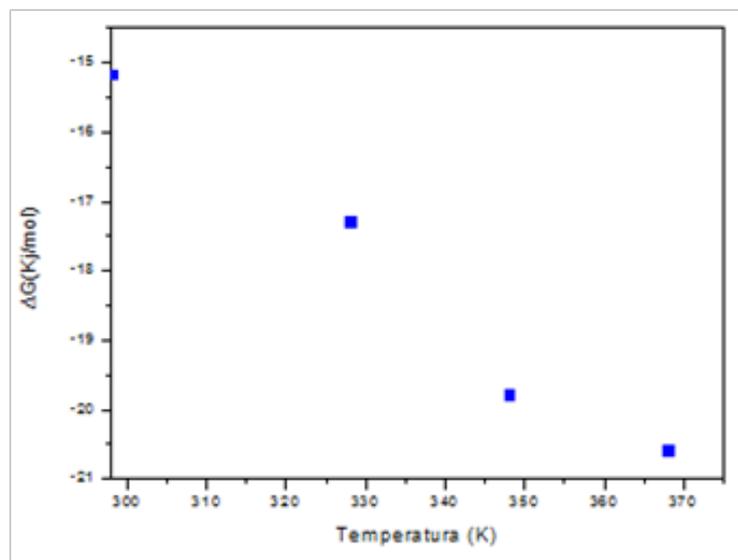
A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros termodinâmicos encontrados no processo de adsorção e a Figura 6 demonstra graficamente a evolução da energia livre de Gibbs em relação à temperatura.

TABELA 7: PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.

TEMPERATURA (K)	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-15,15		
328	-17,29	9,25	0,082
348	-19,77		
368	-20,57		

FONTE:

FIGURA 4: EVOLUÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS COM A TEMPERATURA



FONTE:

Os parâmetros ΔG e ΔH são muitas vezes utilizados para caracterização do efeito da temperatura e dependendo do processo a adsorção pode ser favorecida ou desfavorecida pelo aumento desta.

Bernardin (1985) afirma que “a adsorção dos poluentes aumenta com a temperatura, porque as altas temperaturas proporcionam uma taxa mais rápida de difusão de moléculas de adsorbato da solução para o adsorvente”.

Segundo Schneider (2008), “quando a temperatura de uma solução é aumentada, as moléculas adquirem maior energia e conseqüentemente maior mobilidade, o que dificulta a formação do complexo adsorvido”. E de acordo com o mesmo autor o efeito contrário é observado para hidroquinona.

Neste estudo, os valores negativos de ΔG indicam que a reação ocorre de forma espontânea e favorável e quanto mais alta a temperatura mais negativos os valores de ΔG se tornavam. Isto “implica que a força motriz da adsorção é maior em temperaturas mais elevadas do que em temperaturas mais baixas” (Crini e Badot 2008).

O valor ΔH pode ser usado como uma medida da força de interação entre adsorbato e adsorvente, indicando a força de ligação atuante e se o processo absorve ($\Delta H +$) ou libera calor ($\Delta H -$).

O valor de ΔH obtido confirma a natureza endotérmica do processo e situa-se na faixa de -2 a 20 KJ/mol o que caracteriza adsorção física (SCHMAL, 2011).

A variação de entropia (ΔS) mostra a interação do sistema na interface sólido-líquido. Como o valor encontrado é positivo, logo então, ocorre um aumento na interface devido a elevação da temperatura, ou seja, aumenta a mobilidade das moléculas e conseqüentemente a cobertura da superfície do adsorvente com as moléculas de soluto tende a aumentar (Schneider 2008).

4. CONCLUSÃO

O tempo de equilíbrio e a concentração de adsorvente apresentaram bons resultados. Os dados de equilíbrio foram modelados com as equações de Langmuir (cinco expressões linearizadas), Freundlich, Elovich e Temkin, onde para cada um foram encontrados os respectivos parâmetros. Através destas expressões foi verificado que as isotermas de Temkin e Elovich não servem para representar o processo.

Em relação a modelagem das isotermas a partir dos resultados do percentual do erro médio foi confirmado que o modelo de Langmuir se encaixa melhor ao processo embora não foi possível obter uma visualização nítida dos resultados através dos gráficos.

No comportamento termodinâmico foi confirmado que o aumento de temperatura favorece o processo, mostrando que ocorre adsorção física, e que o processo é espontâneo e endotérmico.

Portanto, o processo de adsorção é eficiente no tratamento de efluente de celulose e papel, apresentando resultados satisfatórios e não exigindo longo tempo de residência. Desse modo, revela-se como uma alternativa promissora para redução de cor dos efluentes.

5. AGRADECIMENTOS

A Deus. À Prof. MSc. Rubiane Ganascim Marques por todos os conselhos e motivação. A todo colegiado de Engenharia Química, pois sempre deram apoio e juntos trilhamos durante anos compartilhando conhecimentos.

REFERÊNCIAS

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. n.93, p. 135-224, 2001.

ANNADURAI, G.; Ling, L.Y.; Lee, J.F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Colloid and Interface Science** n. 286, p. 36–42.

ARAMI, M.; Limaee, N.Y.; Mahmoodi, N.M.; Tabrizi, N.S. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. **Journal of Hazardous Materials** n.135, p.171–176, 2006.

BANSAL. R.C.; AGGARWAL, D.; GOYAL, M.; KAISTHA. B.C. Influence of carbon–oxygen surface groups on the adsorption of phenol by activated carbons, **Indian J. Chem. Technol**, p. 290–296, 2002.

BERNARDIN Jr, FE. **Experimental design and testing of adsorption and adsorbates**. In: Slejko FL, editor. Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application. New York, p. 37–90, 1985.

BRACELPA. Estatísticas. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/de_fault/files/estatisticas/booklet.pdf/>. Acesso em 17 abr. 2014.

CIOLA R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna/ EDUSP, 1981.

CRINI, G.; Badot, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, Besançon, France, n. 33, p. 399-447, nov., 2008.

DOTTO, G. L. et al . Remoção dos Corantes Azul Brillhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartrazina de Soluções Aquosas Utilizando Carvão Ativado, Terra Ativada, Terra Diatomácea, Quitina e Quitosana: Estudos de Equilíbrio e Termodinâmica. **Química Nova**, Rio Grande do Sul, v 37, n. 7, p. 1193-1199, nov., 2011.

ELOVICH, S.Y. ; Larinov, O.G. Theory of adsorption from solutions of nonelectrolyte on solutions on solid adsorbents. **Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk**, n. 2 , p. 209–216, fev., 1962.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**, Edição do autor, São Paulo, 1980.

HAMDAOUI, O., Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, n. 147, p. 381–394, jan., 2007.

HAMDAOUI, O., Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. **Journal of Hazardous Materials**, n. 147, p. 401–411, jan., 2007.

- KADIRVELU, K.; Karthika, C.; Vennilamani, N.; Pattabhi, S. Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of rhodamine-B from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies. **Chemosphere** n. 60, p. 1009–1017, 2005.
- MANE, V.S.; Mall, I.D.; Srivastava, V.C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal brilliant green dye from aqueous solution by rice husk ash. **Journal of Environmental Management** n. 84, p. 390–400, 2007.
- PERALTA, Z.P.; ESPÓSITO, E.; REYES, J.; DURAN, N.; Remediação de efluentes da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 186– 190, 1996.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**, Editora Synergia, Rio de Janeiro, 2011.
- SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 79 f. Dissertação (Pós Graduação em Engenharia Química)- Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.
- TURABIK, M. Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: simultaneous analysis of basic red 46 and basic yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. **Journal of Hazardous Materials** n. 158, p. 52–64, 2008.
- WONG, Y.C.; SZETO, Y.S.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G. Adsorption of acid dyes on chitosan – equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry** n. 39 (6), p. 695– 704, 2004.
- YEGER, M.C., RODRÍGUEZ, J., FREER, J. DURAN, N., MANSILLA, H.D. **Photocatalytic degradation off cellulose bleaching effluent by supported TiO₂ and ZnO**, *Chemosphere*, n. 41, p. 1193-1197, 2000.

TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DO EFLUENTE DO BRANQUEAMENTO COM ÓXIDO DE ZINCO

Louise Maria Janz Taborda¹, Leticia Raphaela Alves da Silva Belinovski Damico², Daiane Diniz Costa³, Tássia Rhuna Tonial dos Santos⁴, Geraldo Aguiar Coelho⁵, Rubiane Ganascim Marques⁶

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio Ambiente

RESUMO

A preocupação com a qualidade do ambiente e, principalmente, de águas tem se intensificado nas últimas décadas devido a uma maior conscientização dos riscos eminentes à saúde humana e da deterioração das águas. No Brasil, o controle de descartes de efluentes ainda é insuficiente, e a ausência de processos de tratamento de resíduos adequados é uma realidade, sendo que o desenvolvimento de novos processos de tratamentos de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes é indispensável. O processo de polpação kraft, realizado com NaOH e Na₂S, remove aproximadamente 90% da lignina presente na madeira. A lignina residual presente nas fibras pode ser eliminada por processos de branqueamento, os quais geralmente são realizados por meio de uma sequência de estágios de cloração e extração alcalina. O cloro já foi o produto químico mais utilizado devido ao seu baixo custo operacional e alta eficiência na remoção dos compostos que dá cor à polpa. Porém, quanto aos subprodutos das reações do cloro com a matéria orgânica, dentre os novos métodos desenvolvidos com o objetivo de remediar efluentes industriais, destacam-se os processos oxidativos avançados. A maior eficiência obtida no estudo chegou a uma redução de 25% de DQO, 12,5% de cor e um aumento de 157% de biodegradabilidade, utilizando-se o catalisador calcinado a 1000° C. Estes métodos se fundamentam na geração do radical hidroxila, de características fortemente

1 Acadêmica do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba - PR – e-mail: <louise_taborda@hotmail.com>.

2 Acadêmica do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba - PR – e-mail: <le_belinovski@hotmail.com>.

3 Acadêmica do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba - PR – e-mail: <tassia_tonial@hotmail.com>.

4 Acadêmica do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba - PR – e-mail: <daiane.dc@gmail.com>.

5 Docente da instituição SENAICETCEP de Telêmaco Borba - PR – e-mail: <geraldo.coelho@pr.senai.br>.

6 Docente Doutora do curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR -Campus Pato Branco - PR – e-mail: <rubianegm@gmail.com>.

oxidantes. O objetivo deste trabalho foi a aplicação do processo da fotocatalise heterogênea para degradação do efluente gerado no processo de branqueamento a base de cloro.

Palavras-chave: Fotocatálise, Cloro, Branqueamento.

ABSTRACT

The concern with quality of the environment and especially the quality of water has intensified in recent decades because of a greater awareness of the risks to human health and the deterioration of water. In this context, the tightening of the discharges of effluents has been the strategy to minimize the environmental impact. In Brazil, the control of discharges of effluents is insufficient, and the absence of appropriate treatment processes waste is a reality, wherein the development of new wastewater treatment processes that ensure a low level of contaminants is essential. The kraft pulping process was carried out with NaOH and Na₂S, removes approximately 90% of the lignin present in the wood. The residual lignin present in the fibers can be eliminated by bleaching processes, which are usually performed through a sequence of stages of chlorination and alkaline extraction. Chlorine has been the most used chemical product due to its low operating cost and high efficiency in the removal of colored compounds from the pulp. However, a serious problem has concerned the scientific community with respect to byproducts of the reactions of chlorine with organic matter. Among the new methods developed with the objective to remedy industrial effluents, highlight the advanced oxidation processes. The highest efficiency obtained in the study reached a 25% reduction of DQO, 12.5% of color and an increase of 157% biodegradability using the catalyst calcined at 1000 ° C. These methods are based on the generation of hydroxyl radical, the characteristics strongly oxidizing. The objective of this study was the application of the process of heterogeneous photocatalysis for degradation of effluent generated in the bleaching chlorine-based process.

Keywords: Photocatalysis, Chlorine, Bleaching.

1. INTRODUÇÃO

O processo de polpação predominante no mundo é o processo Kraft, o qual é responsável pela geração de efluentes com alta demanda bioquímica de oxigênio, turbidez, cor e sólidos suspensos, e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997).

A obtenção da celulose que é usada na fabricação do papel começa com o corte das árvores nas áreas de reflorestamento, então a madeira é descascada e as cascas removidas são utilizadas para geração de energia, por meio de sua queima. As toras descascadas são lavadas e picadas em cavacos com dimensões específicas, os quais são submetidos à reação com uma solução contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) (o licor branco). Isso ocorre dentro de um equipamento chamado de digestor, mantido a altas pressões e temperaturas (SANTOS *etal.*, 2001).

A celulose descarregada do digestor é lavada em várias etapas para seguir o processo de forma mais “limpa” possível. É importante lembrar que ela tem a finalidade de separar as fibras

de celulose dos seus contaminantes (lignina e produtos químicos) e geralmente esse processo ocorre em contracorrente (GROSSI, 2002).

Após a lavagem, passa pelo processo de depuração que é realizado para a separação de fibras das impurezas que são indesejáveis ao processo (FERREIRA, 2010).

Desse modo, o branqueamento é o tratamento químico das fibras celulósicas para aumentar a alvura por descoloração ou dissolução de componentes coloridos na polpa, principalmente lignina (NAVARRO, 2004).

Os principais objetivos do branqueamento são: aumentar a alvura da polpa e fazer com que ela seja adequada para a fabricação de papel pela remoção ou modificação de alguns constituintes da polpa não branqueada, inclusive a lignina e seus produtos de degradação, extrativos, íons metálicos, carboidratos não-celulósicos e impurezas de vários tipos. Além de branquear, torna a polpa estável para que não fique amarela ou perca resistência ou alvura após o envelhecimento (SENAI CETCEP, 2006).

O branqueamento também ajuda a reduzir o conteúdo de extrativos resinosos ou “pitch” na polpa, que pode gerar pintas e depósitos de resina durante o processo de fabricação de papel, e o conteúdo de “pitch” influencia as propriedades de envelhecimento do papel (SENAI CETCEP, 2006).

Para obter uma polpa com elevada alvura e estabilidade de alvura, a lignina tem que ser removida. Isto não pode ser feito no digestor porque se o cozimento for muito prolongado ocorrerão degradação e dissolução dos carboidratos. A deslignificação final é, portanto, efetuada no branqueamento com agentes oxidantes e as condições dos tratamentos ajustadas para proteger os carboidratos (SANTOS, 1984).

Os produtos químicos utilizados reagem com a lignina, fragmentando-a em substâncias de baixa massa molar que se solubilizam na solução alcalina e que podem ser removidas das fibras por inúmeras etapas de lavagem. A polpa ou pasta celulósica resultante da polpação ainda não é adequada para a produção de determinados tipos de papel, exatamente pela sua coloração escura. Essa coloração é devida, principalmente, a pequenas quantidades de lignina que não foram removidas das fibras, chamada agora de lignina residual. Com o objetivo de obter polpas totalmente brancas, é necessário remover essa lignina, através de um processo químico de branqueamento. Esse procedimento é muito difícil, já que a lignina residual encontra-se fortemente ligada às fibras. Por isso, o branqueamento deve ser realizado em diversas etapas, garantindo a obtenção de polpas de alvuras elevadas, com mínima degradação da celulose (SANTOS *et al.*, 2001).

Nos vários estágios do processo de branqueamento da celulose, podem ser utilizados reagentes químicos como cloro (Cl₂), dióxido de cloro (ClO₂), hipoclorito de sódio (NaClO), oxigênio (O₂) e ozônio (O₃), dentre outros. Entre um estágio de branqueamento e outro, a polpa é lavada com grande quantidade de água para que as substâncias responsáveis pela coloração possam ser removidas (NAVARRO, 2004).

A sequência de branqueamento compreende uma série de etapas em que diversos reagentes são aplicados. O sucesso de cada operação de branqueamento depende do controle de variáveis interdependentes, que devem ser otimizadas para cada estágio (NAVARRO, 2004).

O branqueamento convencional começa normalmente com um estágio de cloração, onde a principal ação do cloro em meio ácido (pH baixo) é de cloração em vez de oxidação, isso é, o cloro combina com a lignina para formar lignina clorada. A reação de cloração é extremamente rápida, exigindo cinco minutos para ser completada e a reação de oxidação em meio ácido é

muito mais lenta, mas se todos os sítios reativos na lignina forem clorados antes que o cloro tenha sido consumido, o cloro residual reagirá por oxidação (SENAI CETCEP, 2006).

Embora o cloro não reaja com a celulose por substituição, ele não é tão específico nas suas reações de oxidação e de fato ataca a celulose além da lignina. Devido a esse ataque, um excesso de cloro, além do necessário para a cloração da lignina, leva a uma degradação bastante séria da polpa. A celulose oxidada é relativamente estável em meio ácido, mas degrada rapidamente em solução alcalina (SENAI CETCEP, 2006).

Após a cloração, a polpa passa pela extração alcalina que pode ser considerada uma parte integral de uma sequência de branqueamento de múltiplos estágios. Seu objetivo é remover os componentes coloridos da polpa parcialmente branqueada, que se tornam solúveis em soluções alcalinas diluídas mornas pela ação de reagentes químicos usados no pré-branqueamento. Nas sequências convencionais de branqueamento com cloro é comum incluir mais de um estágio de extração alcalina.

No estágio de extração alcalina ocorre uma remoção extensiva de lignina clorada e oxidada e, conseqüentemente, o grau de alvura da polpa no branqueamento subsequente aumenta (SENAI CETCEP, 2006).

E o último estágio é a hipocloração (branqueamento com hipoclorito). É essencialmente uma oxidação que descolora e solubiliza a lignina residual, os grupos cromóforos e outras impurezas das fibras. A reação de branqueamento prossegue rapidamente no início, mas desacelera antes que toda a lignina tenha reagido. Ocorre uma dissolução gradual dos produtos de degradação devido ao branqueamento ser realizado a um pH alcalino de 10 a 11 e novas regiões da lignina estão sendo constantemente expostas ao hipoclorito. Portanto, se o tratamento continuar por um tempo suficiente toda a lignina na fibra pode ser removida.

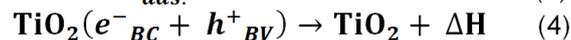
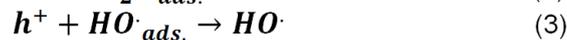
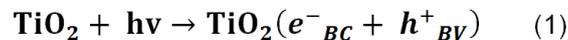
O hipoclorito oxida a celulose além da lignina e outras impurezas. A severidade da oxidação da celulose depende da temperatura, consistência da polpa, pH e do teor de lignina residual comparado com a concentração de hipoclorito (SENAI CETCEP, 2006).

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo. São baseados na formação de radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$), agente altamente oxidante. Devido à sua alta reatividade ($E_0 = 2,8 \text{ V}$), radicais hidroxilas podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos, promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como CO_2 e água. Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxilas são gerados com ou sem irradiação ultravioleta (NOGUEIRA E JARDIM, 1997).

A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983), nos quais foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial (NOGUEIRA E JARDIM, 1997).

Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. Quando um semicondutor é exposto à luz ultravioleta, este é promovido a um estado eletronicamente excitado, que se caracteriza pela geração de um par elétron-lacuna (e^- , h^+) (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997).

Estas lacunas mostram potencial suficientemente positivo para gerar radicais HO· a partir de moléculas de água absorvidas na superfície do semicondutor (eq. 1-3), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da foto-catálise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (eq. 4) (NOGUEIRA E JARDIM, 1997).



Segundo Daniel (2001), os processos fotocatalíticos possuem várias vantagens, tais como amplo espectro de mineralização de compostos orgânicos; eliminação da necessidade de adição de oxidantes químicos; não necessitam de adição de receptores de elétrons; o fotocatalisador pode ser reaproveitado e o fotocatalisador pode ser excitado com radiação solar. Estas vantagens justificam a prática da fotocatalise heterogênea em países tropicais, pois segundo Luiz apud Ferreira e Daniel (2004), nações como o Brasil possuem em média 4 x 10²² J/ano de energia solar disponível, ou seja, aproximadamente 1,2 x 10²¹ J/ano de energia ultravioleta atinge a superfície territorial brasileira.

1.1. APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE NA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Etapas posteriores de branqueamento, universalmente realizadas através de cloração, levam à formação de um grupo de compostos de estrutura diversa, denominados “cloroligninas” (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997).

Os efluentes resultantes deste processo de branqueamento são fortemente coloridos e contêm muitas substâncias orgânicas, principalmente fenóis clorados, as quais apresentam toxicidade para muitos organismos aquáticos e alta resistência à degradação. Mais de 300 compostos orgânicos foram detectados em efluentes de branqueamento, alguns de reconhecido efeito tóxico e/ou genotóxico (ex. fenóis clorados, derivados de catecol e guaiacol, dioxinas, etc.) (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997).

A mistura de branqueamento corresponde a uma combinação dos efluentes de cada estágio de branqueamento, enquanto que o efluente final corresponde ao produto do tratamento dos efluentes da etapa de branqueamento (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997).

Uma alternativa para resolver o problema ambiental da grande quantidade de efluentes gerados pode ser feita utilizando-se metodologias que permitem remediar tais efluentes, entre as quais se destacam a fotocatalise heterogênea, utilizando-se semicondutores metálicos (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997).

Utilizando-se vários óxidos metálicos nas formas livre e suportada, para tratamento fotoquímico de diversos efluentes de indústria papeleira, (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997) obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 - ESTUDO PRELIMINAR DA DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTES PAPELEIROS COM DIVERSOS CATALISADORES

Efluente	Catalisador	Descolorização (%)	Absorção (%)
Kraft E1 pH 5.1	TiO ₂ Livre	60	38 (22)
	ZnO livre	50	23 (27)
	ZnO-silica	25	01 (24)
Licor Negro pH 9.4	TiO ₂ Livre	75	01 (74)
	ZnO livre	74	00 (74)
	ZnO-silica	23	03 (20)
Efluente final pH 7.4	TiO ₂ Livre	95	27 (68)
	ZnO livre	82	36 (46)
	ZnO-silica	55	01 (54)
Efluente Têxtil pH 11.5	TiO ₂ Livre	68	18 (50)
	ZnO livre	93	03 (90)
	ZnO-silica	35	03 (32)

FONTE: PERALTA-ZAMORA *ET AL.*, 1997

Observa-se, neste conjunto de resultados, uma tendência geral que implica maior eficiência de TiO₂ na descoloração de mistura de branqueamento e efluente E1 (Primeiro Estágio de Extração Alcalina), esses efluentes que foram testados em condições ácidas, e eficiência comparável entre TiO₂ e ZnO para licor negro e efluente final (efluente alcalino e ligeiramente alcalino), respectivamente (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997).

Estudando-se a degradação dos compostos orgânicos presentes nos efluentes estudados, por meio da avaliação de descoloração, redução de fenóis totais (compostos que caracterizam este tipo de efluentes) e redução de carbono orgânico total, observou-se que para o licor negro a redução de cor tanto para TiO₂ quanto para ZnO foi de aproximadamente de 75%, já na redução de fenóis foi de 100% para ambos e para o teste de COT (Carbono Orgânico Total) não obtiveram resultados significativos. Para o efluente final os resultados de redução de cor foram de 95% para o TiO₂ e 82% para o ZnO, a redução de fenóis foi de 83% em relação ao TiO₂ e 77% para o ZnO e para o teste de COT observou-se uma redução de 50% com utilização de TiO₂ e 10% para ZnO. No efluente da mistura de branqueamento, os resultados foram de 60% para TiO₂ e 27% para ZnO na redução de cor. A redução de fenóis não foi expressiva e o resultado para COT ficou em torno de 25% para ambos os catalisadores (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997).

Os resultados apresentados demonstram claramente a viabilidade do processo fotocatalítico para a remediação dos efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Características como cor e fenóis totais podem ser reduzidas com extrema eficiência, utilizando-se tempos de irradiação relativamente pequenos. A redução de carbono orgânico total, que atesta a mineralização das espécies orgânicas, não atinge graus significativos; no entanto, os resultados sugerem que com maiores tempos de tratamento a completa mineralização seja possível (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998).

1.2. ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco é um composto inorgânico com a fórmula ZnO. Ele geralmente aparece como um pó branco, praticamente insolúvel em água e álcool, mas é solúvel (degradado) na maioria dos ácidos. O pó é largamente utilizado como aditivo em vários materiais e produtos, incluindo plásticos, cerâmica, vidro, cimento, borracha, lubrificantes, tintas, entre outros. O ZnO está presente na crosta terrestre como o mineral “zincite”; no entanto, a maior parte do ZnO utilizado comercialmente é produzida sinteticamente (FERREIRA, 2010).

Devido à sua natureza não tóxica, seu baixo custo e a alta reatividade fotocatalítica, o ZnO tem sido bastante utilizado como material catalisador para a degradação de poluentes ambientais (FERREIRA, 2010).

2. METODOLOGIA

A partir da polpa marrom já obtida através do cozimento e preparo, utilizando *Pinus taeda* com 16 anos de idade, iniciou-se a etapa de branqueamento desta polpa com objetivo de obtenção do efluente para posterior tratamento fotocatalítico.

O efluente de branqueamento foi produzido em laboratório de maneira controlada. Uma pequena porção de polpa de celulose foi branqueada, proporcionando um volume de 37L de efluente.

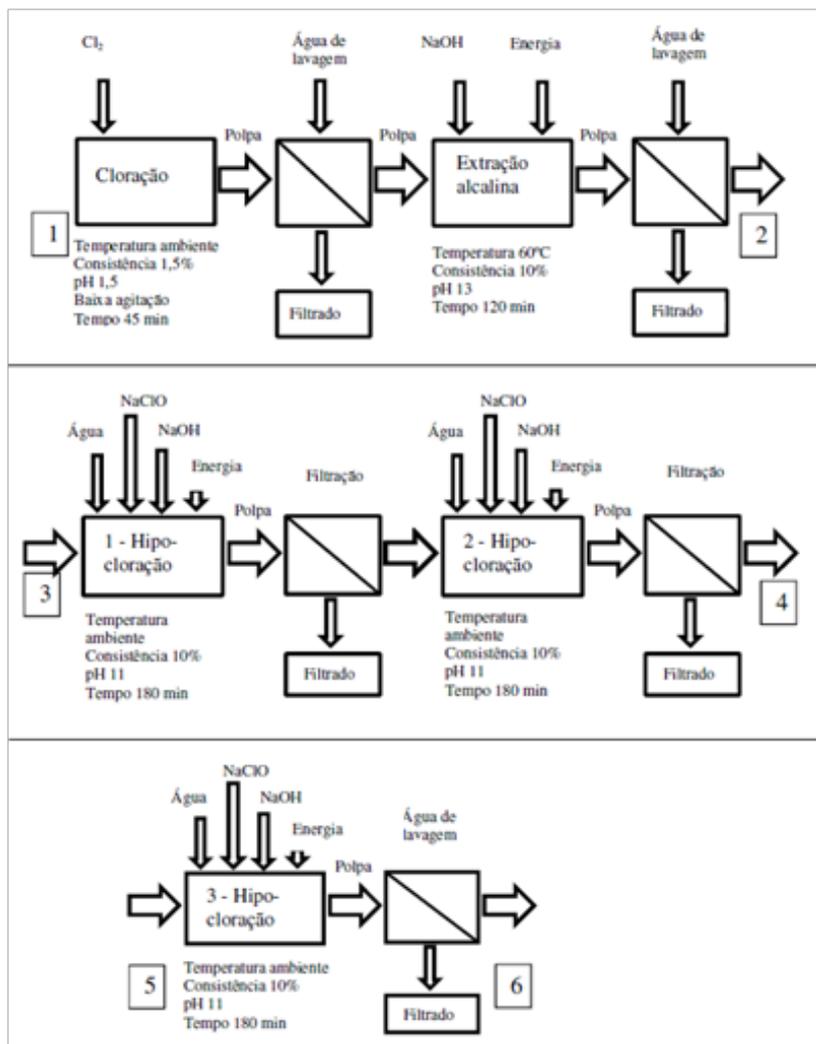
Quatro partes, com 3L cada, foram retiradas e submetidas à fotocatalise no reator fotocatalítico. Cada porção recebeu 1g. L⁻¹ de óxido de zinco (ZnO) e foi agitada durante todo o período a que foi submetido à radiação luminosa distinta. Esse efluente foi submetido a 180min de iluminação. A duas primeiras porções foram irradiadas por luz visível e as outras duas foram irradiadas por luz ultravioleta, produzida por ampola de vapor de mercúrio sem o bulbo de proteção.

2.1 PRODUÇÃO DO EFLUENTE

A polpa depurada foi branqueada segundo o diagrama explicativo mostrado na Figura 1, onde os números dentro dos retângulos mostram o seguinte fluxo do processo:

- a. Entrada de polpa não branqueada.
- b. Saída da polpa do estágio de extração alcalina.
- c. Entrada da polpa no 1º estágio de hipocloração.
- d. Saída da polpa do 2º estágio de hipocloração.
- e. Entrada 3º estágio de hipocloração.
- f. Saída do 3º estágio de hipocloração. Polpa branqueada.

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE BRANQUEAMENTO DA POLPA DE CELULOSE REALIZADA EM LABORATÓRIO.



FONTE: COELHO, 2011.

O efluente do branqueamento utilizado para o tratamento fotocatalítico foi a mistura do filtrado de cada estágio, como mostrado na Figura 1, e por fim acondicionado em um tanque.

- Cloração:

A polpa obtida foi branqueada para a produção do efluente. O branqueamento da polpa celulósica foi realizado utilizando cloro elementar como agente oxidante.

A polpa foi diluída até 1,5% de concentração de fibras em meio aquoso. O cloro gasoso foi injetado na suspensão de fibras e água, por meio de uma mangueira ligada ao cilindro contendo o cloro. A vazão de cloro foi regulada para 12 litros por minuto, por uma válvula na saída do cilindro.

A polpa foi mantida em baixa agitação durante toda a aplicação de cloro. A reação foi realizada em temperatura ambiente (25°C) durante 45 minutos. O pH da suspensão foi mantido em 1,5. Após a reação, a suspensão fibrosa foi filtrada em peneira de 200 mesh. O líquido foi recolhido e guardado.

A polpa foi lavada com 4 litros de água corrente e depois centrifugada. O líquido de lavagem foi agregado ao efluente.

- Extração alcalina:

A polpa primeiramente foi diluída até 10% de concentração de sólidos para posterior aplicação do hidróxido de sódio na quantidade de 5% em relação à massa seca de fibras, a fim de atingir pH alcalino. A solução foi adicionada à polpa de celulose, com massa e concentração conhecidas.

Para misturar o reagente à polpa, a suspensão foi colocada em sacos plásticos e apertada com as mãos. Esses sacos foram fechados e levados ao banho térmico a 60°C durante 120 minutos de reação.

Terminada a reação, a polpa foi lavada com 4 litros de água corrente sobre uma peneira de 200 mesh. O líquido foi recolhido e guardado. A polpa foi centrifugada e o líquido resultante foi recolhido e adicionado ao efluente.

- Hipocloração:

A hipocloração foi realizada em três estágios, sendo que para o 1º estágio a polpa foi diluída até 10% de concentração de sólidos para posterior aplicação de 1,5% de hipoclorito de sódio comercial (QBOA, Brasil) com concentração de 2,5%. O pH 11 requerido para esse estágio foi ajustado com hidróxido de sódio (SYNTH, Brasil) diluído a 10%. A mistura do reagente com a polpa foi realizada da mesma forma que aquela utilizada na extração alcalina. A reação foi realizada com temperatura de 90°C durante 180 minutos. Após esse tempo a polpa foi centrifugada e o líquido foi recolhido para o efluente.

Para o 2º e 3º estágios de hipocloração, foram mantidas as mesmas condições do 1º estágio. Após o terceiro estágio, a polpa foi lavada sobre peneira de 200 mesh até atingir pH neutro. A polpa foi centrifugada e o líquido foi recolhido para o efluente.

Todas as medidas de pH foram realizadas com o aparelho pHmetro TecnoPON, modelo mPa210.

2.2. PREPARO DO CATALISADOR

O catalisador utilizado nos testes fotocatalíticos foi o ZnO, calcinado a 700° C e 1000° C, durante um período de 5 horas em mufla.

2.3. TESTE FOTOCATALÍTICO

Um reator foi construído para os ensaios de fotocatalise (Figura 2). Ele é formado por um béquer sem tampa de polipropileno de 4L colocado sobre um agitador magnético (Nova Ética, Brasil), um suporte e uma barra magnética de 7cm.

FIGURA 2 - REATOR FOTOCATALÍTICO MONTADO EM LABORATÓRIO.



FONTE: COELHO, 2011

Do total de efluente (37L), seis litros foram retirados para cada tipo de radiação fotoelétrica. As fontes de ondas eletromagnéticas com potência de 250W (radiação visível ou ultravioleta) cada foram usadas a 30 cm da superfície do efluente.

2.4. ANÁLISE DE COR

Uma parte do efluente foi filtrada a vácuo, utilizando-se filtro milipore de 0,45 µm e, após a filtragem de todas as amostras nas duas temperaturas de 700 e 1000° C, foi realizada a leitura no espectrofotômetro UV-visível Hach, modelo DR no comprimento de onda de 465 nm.

2.5. ANÁLISE DE DQO

A DQO corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar, quimicamente, uma dada substância. Para a análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO), o efluente foi filtrado utilizando-se filtro milipore de 0,45 µm e depois realizado o teste de DQO pelo método de refluxo fechado. No caso, a oxidação foi feita pela ação química de sulfato de prata, ácido sulfúrico, ácido crômico e sulfato de mercúrio no reator da Hach. Após duas horas no reator, a amostra foi retirada e depois do resfriamento foi feita a leitura das amostras no espectrofotômetro Hach DR 5000 no comprimento de onda de 620nm.

2.6. ANÁLISE DE DBO

A DBO corresponde à quantidade de oxigênio consumida pelos microrganismos aeróbios, presentes ou introduzidos na amostra, para realizar a biodegradação de todas as substâncias biodegradáveis presentes no efluente.

O teste foi realizado utilizando 93mL de efluente e para essa quantidade valores já pré determinados de água, bactéria e nutriente. Após a mistura pronta o líquido foi adicionado ao recipiente e posto no equipamento Hach modelo BOD trak onde permaneceu por um período de cinco dias.

2.7. TESTE DE TOXICIDADE

A toxicidade é uma propriedade inerente da substância química de produzir efeitos danosos a um organismo vivo, o qual é exposto a várias diluições por períodos de tempo específicos. O controle é feito pelo número do organismo que permanece vivo com o tempo de exposição.

O bioindicador utilizado foi a *Artemia salina sp.* (Figura 3), um crustáceo tolerante a determinados contaminantes em certas concentrações e tempos de exposição. Para o ensaio de toxicidade, amostras nos tempos de zero e 180 min de reação foram separadas. Alíquotas foram tomadas de efluente puro (100%) e diluídas a 25%, 50% e 75% de concentração. O líquido de diluição foi uma solução salina a 20% de sal marinho.

FIGURA3– BIOINDICADOR ARTEMIA SALINA SP



FORTE: MARQUES, 2003

Placas multipoços, com poços de 3ml, foram utilizadas para o experimento. A transferência dos náuplios de *Artemias salinas* para a placa multipoços foi realizada com o auxílio de uma micropipeta, colocando-se 5 deles em cada poço da placa multipoços.

2.8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em condições ambientais controladas (23°C), em reator fotocatalítico tipo batelada (Figura 2), durante três horas para cada tipo de irradiação.

Cada batelada alimentada ao reator fotocatalítico era constituída de três litros de efluente e três gramas de catalisador óxido de zinco (ZnO).

Foram produzidas duas bateladas da mistura de efluente com oxido de zinco, sendo irradiadas com as seguintes fontes luminosas:

- Uma batelada com luz visível
- Uma batelada com luz ultravioleta.

O volume inicial de efluente para cada batelada foi 3000 mL e 1g.L⁻¹ de catalisador, mantido em agitação através de agitador magnético sob a irradiação de luz.

A cada 30 minutos de reação, a lâmpada foi desligada e foi medida a temperatura da reação e então retirada uma alíquota de 150 ml do efluente. Cada alíquota de efluente foi filtrada em filtro com poros de 2,5 µm.

Os experimentos foram realizados em um armário fechado, com interruptor externo, de modo a não expor o laboratorista à irradiação ultravioleta.

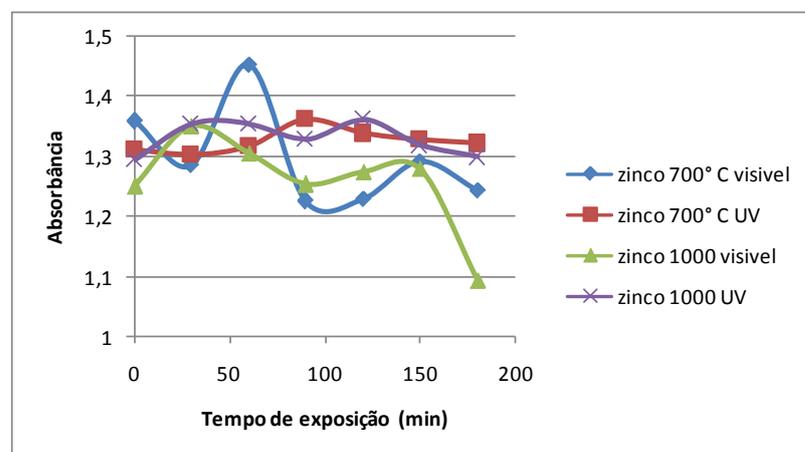
3. DESENVOLVIMENTO

A seguir são apresentados os resultados obtidos nos experimentos de degradação fotocatalítica do efluente do branqueamento.

Pode-se observar, na Figura 4, o comportamento da degradação de cor do efluente submetido à fotocatalise heterogênea com as diferentes condições reacionais que o mesmo foi submetido. Para todos os efluentes, nota-se que não existe uma linearidade na degradação e verifica-se a formação de picos de aumento de absorbância no efluente durante o teste, isto pode ser explicado devido a presença de compostos fenólicos e derivado da lignina. Estes, quando quebrados através da reação fotocatalítica, originam compostos de menor cadeia mas

mais cromóforos, resultando assim uma maior absorbância. Conforme ocorre a reação de fotocatalise, as moléculas desses compostos intermediários quebram-se novamente, formando novos compostos menos coloridos e diminuindo assim a absorbância, confirmando os resultados obtidos por (QUINTILIANO, 2008) e (PERALTA-ZAMORA *et al*, 1998).

FIGURA4 - CURVA DE REDUÇÃO DA ABSORBÂNCIA DO EFLUENTE NOS DIFERENTES TESTES FOTOCATALÍTICOS



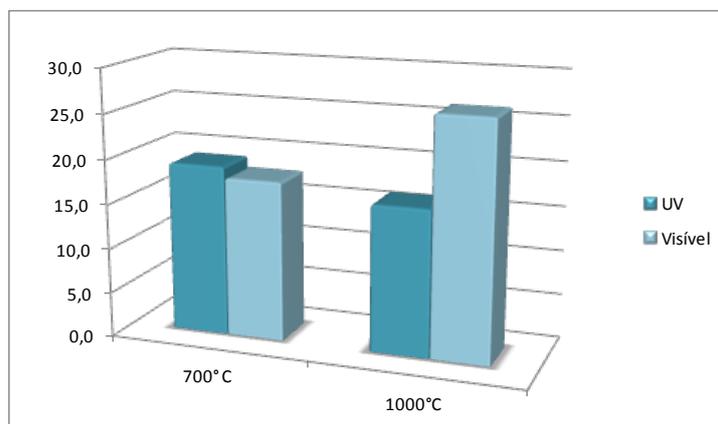
FORTE: XXX

Em termos de redução de cor, verifica-se que a degradação da mesma é maior quando o efluente é submetido à irradiação visível. Isto pode ser explicado devido ao óxido de zinco ter uma melhor atividade fotocatalítica na região do visível (MARQUES, 2003). A degradação de cor foi de 8,4% para o catalisador calcinado a 700° C submetido à irradiação visível, e para o mesmo catalisador submetido à radiação UV não obteve resultados significativos. Já para o catalisador calcinado a 1000° C, observa-se que a atividade foi maior para a irradiação visível com 12,5% de degradação, e para o mesmo catalisador submetido à irradiação UV não foi possível observar nenhum tipo de degradação.

Verifica-se que a temperatura de calcinação não interfere de modo expressivo na degradação da cor do efluente quando este é submetido à irradiação UV, mas o mesmo quando é submetido à irradiação visível observa-se que ocorre uma melhora significativa de redução de cor de 12,5% com a substituição do catalisador calcinado a 700 °C pelo catalisador calcinado a 1000 °C, mostrando assim que a calcinação afeta a estrutura cristalina do semicondutor, levando a uma melhora na degradação fotocatalítica de cor do efluente.

Observando a Figura 5, verifica-se um comportamento similar do catalisador submetido à irradiação visível, com uma redução de DQO de 25% para o catalisador calcinado a 1000 °C e de 16% para o catalisador calcinado a 700 °C. Comparando a irradiação UV, verifica-se que não se teve ganho de redução da DQO com a calcinação, obtendo-se uma redução de 17% e 15% para os catalisadores de 700 e 1000 °C, respectivamente.

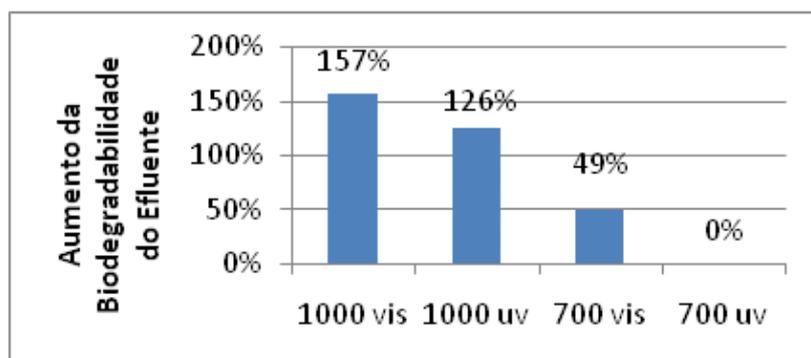
FIGURA 5 - PERCENTUAL DE REDUÇÃO DA DQO DO EFLUENTE SUBMETIDO À DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM DIFERENTES RADIAÇÕES E TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO



FORTE: XXX

Foram realizados testes para verificar a redução de DBO do efluente. Em quase todos os ensaios, a razão DBO/DQO final obteve-se um aumento, levando assim ao aumento da biodegradabilidade do efluente. A razão de biodegradabilidade inicial do efluente antes do teste fotocatalítico era de 0,0158, após o tratamento com o catalisador calcinado a 700° C sob irradiação visível essa razão passou para 0,0235; observa-se então um aumento de 49% na biodegradabilidade do efluente. Os outros resultados estão apresentados na Figura 6.

FIGURA 6 - AUMENTO DE BIODEGRADABILIDADE DO EFLUENTE APÓS REALIZAÇÃO DO TESTE FOTOCATALÍTICO



FORTE: XXX

Observa-se o que o catalisador calcinado a 1000° C irradiado com luz visível apresentou o melhor desempenho para o aumento da biodegradabilidade, e o calcinado a 700° C (irradiação UV) não mostrou ser eficiente para aumentar a biodegradabilidade do efluente.

Apesar do aumento da biodegradabilidade, o efluente ainda apresenta uma biodegradabilidade muito baixa, pois sua DBO gira em torno de 30mg/L. Isto pode ser explicado através do teste de toxicidade apresentado a seguir.

Foram realizados testes de toxicidade para verificar a diminuição da mesma, mas infelizmente o tempo de reação não foi suficiente para diminuir a toxicidade do efluente, pois não foi possível encontrar os parâmetros de LC50, devido ao fato de que após as 24 h necessárias

para a recontagem dos náuplios os mesmos já estavam mortos, demonstrando assim que o efluente continua tóxico.

Como o efluente é muito tóxico, o mesmo quando submetido ao teste de DBO mata os micro-organismos antes do fim do teste, levando assim a um baixo valor da DBO.

Analisando todos os testes realizados com o efluente, o catalisador que apresentou melhor desempenho foi o catalisador calcinado a 1000° C sob irradiação visível. O catalisador que apresentou o pior desempenho foi o calcinado a 1000° C sob irradiação UV. Observa-se que sob irradiação UV ambos catalisadores apresentam baixo desempenho; este resultado é coerente com os resultados encontrados em literatura para o catalisador de ZnO (MARQUES,2003).

4. CONCLUSÃO

O preparo do catalisador mostrou-se uma etapa importante para a eficiência da fotocatalise, sendo que a temperatura de calcinação de 1000° C mostrou-se mais eficiente que a temperatura de 700° C.

O tipo de irradiação aplicada também é importante na escolha do processo fotocatalítico. A maior eficiência foi obtida com a aplicação de irradiação visível, chegando a uma redução de 25% de DQO, 12,5% de cor e um aumento de 157% de biodegradabilidade, utilizando o catalisador calcinado a 1000° C.

A fotocatalise heterogênea se mostrou eficiente para o tratamento do efluente de branqueamento, sendo capaz de aumentar sua biodegradabilidade assim como reduzir a cor e DQO do efluente.

REFERÊNCIAS

- ANDRIONI, J. Luís. **Fabricação de Papel – Preparo de Massa**. Volume I – Curitiba - 2006.
- BARROS, M. J., NOZAKI, J. Redução de Poluentes de Efluentes das Indústrias de Papel e Celulose pela Floculação/Coagulação e degradação Fotoquímica. **Quimica Nova**, v. 25, n. 5, p. 736-740, 2002.
- BEAUPRE, M. et all. Control of the Chlorination Stage in a Hardwood Bleach Plant by Combined Optical and Chemical Sensors. **PulpPap.Can.** Dec. 1983.
- BRITT, K. W. **Handbook of Pulp and Paper Technology**, 2 ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1970.
- DANIEL, L. A.; **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**, Projeto PROSAB, Rima, ABES: Rio de Janeiro, 2001.
- DENCE, C. W; REEVE, D. W. **Pulp Bleaching - Principles and Practice**. Tappi Press, Atlanta, 1996.
- FERREIRA, I. V. V.; Daniel, L. A.; **Revista de Engenharia Sanitária Ambiental** 2004.

- FERREIRA, M. **Tratamento de Efluente através do Processo de Fotocatálise**. Trabalho de Graduação. FATEB. 2010.
- GROSSI, R. C. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 2002.
- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, IPT. **Celulose e Papel**, Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica, São Paulo 1988.
- MARQUES, R. G. **Decomposição Fotocatalítica de Gasolina Sintética e Comercial**. Dissertação de Mestrado. UEM. 2003.
- NAVARRO, R. M. S. **Estudo dos diferentes tipos de processo de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. Dissertação de Mestrado. Unicamp. 2004.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - 13083-970 - Campinas – SP,1997.
- NOGUEIRA, R. F. P; MODÉ, D. F. **Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato**, 2002.
- PERALTA-ZAMORA, P. ESPÓSITO, E. REYES, J. DURAN, N. Remediação de Efluentes Derivados da Indústria de Papel e Celulose. Tratamento Biológico e Fotocatalítico. **Química Nova**. 1997.
- QUINTILIANO, J. F. **Fotocatálise Heterogênea aplicada ao Tratamento de Efluente de uma Indústria de Celulose e Papel**. Trabalho de Graduação. FATEB. 2008.
- SANTOS, I. **Curso de Blanqueo**, Madrid, 1984.
- SANTOS, C. P.; REIS, I. N. dos; MOREIRA, J. E. B. e BRASILEIRO L. B. **Revista química nova na escola. Papel: Como se fabrica?**. Novembro 2001.
- SENAICETCEP, Centro de Tecnologia em Celulose e Papel, **(Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel. Branqueamento de Celulose)**, TelemacoBorba,Paraná, 2006.
- SILVA, O. F. **Propriedades Ópticas de Pastas Celulósicas**, (Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel), São Paulo 1986.
- SMOOK, G. A. **Handbook for Pulp & Paper Technologists**. Vancouver 1994.

UTILIZAÇÃO DE ZNO PARA A FOTODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE DE CELULOSE E PAPEL

Marcelo Luiz Ferreira¹, Janaina Ferreira Quintiliano², Rubiane Ganascim Marques³

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

A poluição do meio ambiente vem sendo apontada como um dos maiores problemas da sociedade. Os produtos químicos, quando despejados no meio ambiente, causam um enorme impacto, na grande maioria em função dos rejeitos dos processos industriais. Uma grande geradora de efluentes, a indústria de papel e celulose, para se enquadrar nos padrões de meio ambiente, busca em novas ideias, minimizar o impacto de seu efluente no meio ambiente. Uma alternativa para isso é a aplicação do processo de Fotocatálise Heterogênea. No presente trabalho será apresentado um estudo sobre essa aplicação em uma amostra de efluente de uma indústria papeleira, com o catalisador ZnO, expostos a Lâmpada UV e Vis, analisando a variação da cor e da DQO. Verifica-se que a radiação influi com mais intensidade na redução da cor do que da DQO. A temperatura de calcinação mostrou ter uma forte influencia sobre os resultados de degradação, tanto de cor quanto de DQO.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea; efluente; celulose e papel.

ABSTRACT

The environmental pollution has been identified as a major problem in society. The chemicals products, when discharged into the environment, causing a huge impact, mostly in terms of waste from industrial processes. A major generator of waste, the pulp and paper industry, to fit the standards of environment, seeking new ideas, to minimize the impact of its effluent into the environment. An alternative to this is the application of heterogeneous photocatalysis process. In the present work will be presented a study on its application in a sample of effluent from a

1 Acadêmico do curso de Engenharia Química da Faculdade de Telêmaco Borba.

2 Mestranda do curso Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Estadual de Ponta Grossa janinaquintiliano@hotmail.com.

3 Doutora em Engenharia Química; Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco, professora doutora do curso de Química < rubianegm@gmail.com >.

paper industry, with the catalyst ZnO exposed to UV lamp and Vis, analyzing the variation of color and COD.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; effluent; pulp and paper.

1. INTRODUÇÃO

1.1. A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

A indústria de papel é considerada grande geradora de efluentes, devido ao grande consumo de matéria-prima, não só da madeira em si, mas também pelo grande consumo de água. Além disso, o processo utiliza muitos produtos químicos até a obtenção do produto final, o papel.

Segundo dados da Bracelpa (2009), referentes ao ano de 2009, a indústria de papel e celulose vem crescendo, anualmente, cerca de 7,5% para a produção de celulose, e 5,7% para a produção de papel. Com isso, geram-se mais efluentes que necessitam de tratamento.

Existem várias formas de se produzir uma pasta de celulose, mas a principal delas é através da polpação Kraft, a qual se dá pela utilização de sulfato no cozimento. Pode-se produzir através do processo soda, mas esse meio não é muito utilizado.

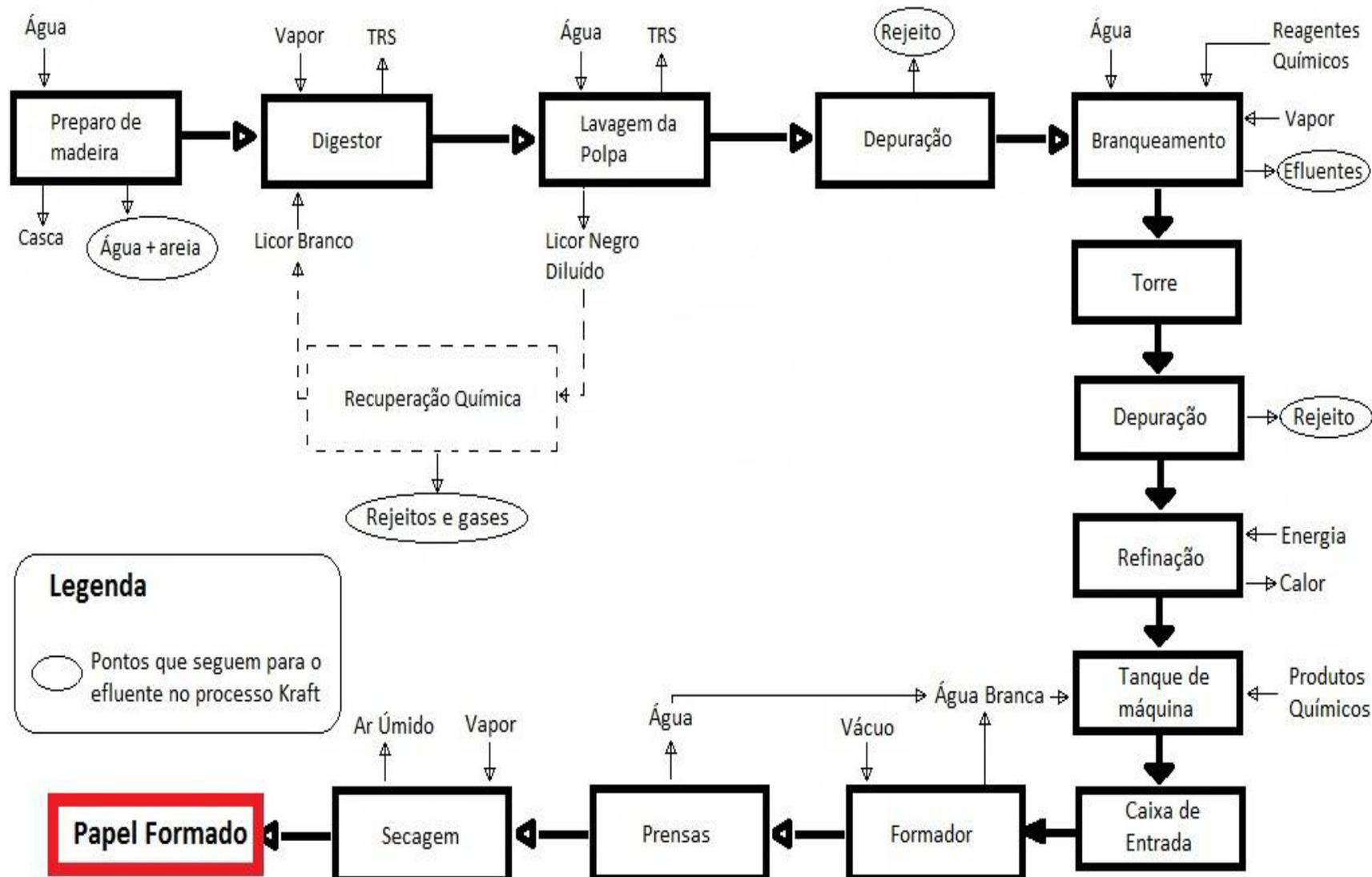
1.1.1. PROCESSO KRAFT

É o principal processo de produção de celulose no mundo, devido a sua grande flexibilidade com relação às espécies de madeira utilizadas, com produção de uma polpa com maior resistência, produção de subprodutos como tall-oil e terebentina e fácil recuperação do licor produzido (Livro do SENAI – Fabricação de Celulose, 2006).

O processo Kraft utiliza NaOH e Na₂S como reativo de cocção e esses são eletrólitos fortes e em solução aquosa estão dissociados completamente em íons Na⁺, OH⁻ e S⁻² (Livro do SENAI – Fabricação de Celulose, 2006).

Um esquema representativo do processo de fabricação de celulose e papel está demonstrado na figura 1, que segue abaixo.

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA RESUMIDO DA PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL.



FONTE: ACERVO DO AUTOR

1.1.2. COZIMENTO KRAFT

O cozimento se inicia com a alimentação de cavacos e licor branco no digestor. O licor branco é constituído de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Com o digestor já carregado com cavacos e com a quantia de licor certa, é iniciado então o aquecimento até atingir a temperatura de cozimento (normalmente 170°C) (Livro do SENAI – Fabricação de Celulose, 2006).

O período de cozimento pode variar devido à quantidade de cavacos em relação à concentração de licor e também do tipo da polpa final desejada. O cozimento é dividido em 3 etapas (Livro do SENAI – Fabricação de Celulose, 2006):

- a primeira é intensa e rápida, ocorre cerca de 25% de dissolução da lignina e é onde o licor de cozimento penetra no cavaco.
- a segunda é a celulose atacada severamente pelo NaOH, mas como a concentração de licor é tão baixa, porque foi consumida na solubilização da lignina, não afeta significativamente a celulose.
- a terceira é a residual, ocorre cerca de 13% de dissolução da lignina; é uma etapa lenta e pouco seletiva. A pasta sai com 4 a 5% de lignina, o que corresponde em um rendimento de 45 a 50%.

Depois é realizada a descarga para um tanque chamado de Blow Tank.

Peralta-Zamora *et al* 1996 verificaram que o processo de polpação kraft, realizado com NaOH e Na₂S, remove aproximadamente 90% da lignina presente na madeira e produz um efluente de alta carga orgânica denominado “licor negro”. Observaram também que este efluente, obviamente alcalino (pH aproximadamente 12.), apresenta alta concentração de espécies fenólicas.

1.1.3. LAVAGEM E DEPURAÇÃO

Na lavagem, existem alguns objetivos, mas os principais são recuperar os constituintes da madeira que estão dissolvidos no licor para utilizá-los como combustíveis, remover a quantidade de materiais orgânicos dissolvidos na madeira e remover a quantidade de materiais inorgânicos solúveis do licor. Caso haja arraste de sólidos dissolvidos com a polpa, estes interferirão no branqueamento, na fabricação do papel e assim, aumentarão a DBO, DQO e a cor do efluente (Livro do SENAI – Fabricação de Celulose, 2006).

A lavagem é feita em varias etapas, sempre seguidas por uma filtração e o rejeito desse processo é recuperado para ser reutilizado na forma de energia.

O processo de Depuração é realizado para a separação de fibras das impurezas que são indesejáveis ao processo.

1.1.4. BRANQUEAMENTO

É o tratamento químico das fibras celulósicas que visa aumentar a alvura por descoloração ou dissolução de componentes coloridos na polpa, principalmente a lignina.

O branqueamento pode ser realizado em diversas etapas, mas sempre com a adição de produto químico e vapor seguido por uma lavagem. Para o branqueamento total, sistemas de 5 a 10 estágios são empregados tendo em cada estágio bombas, misturadores, lavadores e torre de retenção.

Para o branqueamento convencional de polpa Kraft são realizados de 5 a 6 estágios (Livro do SENAI – Fabricação de Celulose, 2006).

1.1.5. REFINADORES

A refinação é um tratamento mecânico efetuado sobre a polpa, com fibras completamente separadas e que tem por finalidade promover mudanças na estrutura das fibras que compõem a polpa (Livro do SENAI – Fabricação de Celulose, 2006).

A refinação serve para destruir a primeira camada protetora das células das fibras, acompanhada da fibrilação superficial das paredes, separar as fibrilas finas e das partes das macromoléculas da celulose e liberar os grupos hidroxilas sobre a superfície externa das fibras (Livro do SENAI – Fabricação de Celulose, 2006).

A refinação é muito importante para a fabricação do papel, pois a mesma influencia nas propriedades físicas do papel já formado.

1.1.6. CIRCUITO DE APROXIMAÇÃO

A função básica do circuito de aproximação consiste na interligação da preparação de massa com a seção de formação da máquina de papel, adequando à suspensão de fibras e às exigências para a fabricação de um produto de boa qualidade, tais como perfil longitudinal de gramatura, formação da folha e ausência de contaminantes.

1.1.7. MÁQUINA DE PAPEL

De forma resumida, a massa chega à caixa de entrada da máquina e segue para uma régua formadora, a qual acomoda a massa para que fique bem dispersa sobre a mesa plana. Na mesa plana, ocorre a incidência de forças de cisalhamento através das régua, para que ocorra a retirada de água da massa. Essas forças de cisalhamento também são realizadas pelas caixas de vácuo. Depois disso, o papel passa pelo setor das prensas que também são responsáveis pela retirada de água do mesmo.

Após a prensagem, o papel entra na secaria, que, através da temperatura, retira a água ainda presente no papel.

Por fim, o papel passa por aplicações de tinta, com umidade entre 4 a 6% e então é enrolado pela enroladeira.

1.1.8. GERAÇÃO DE EFLUENTES

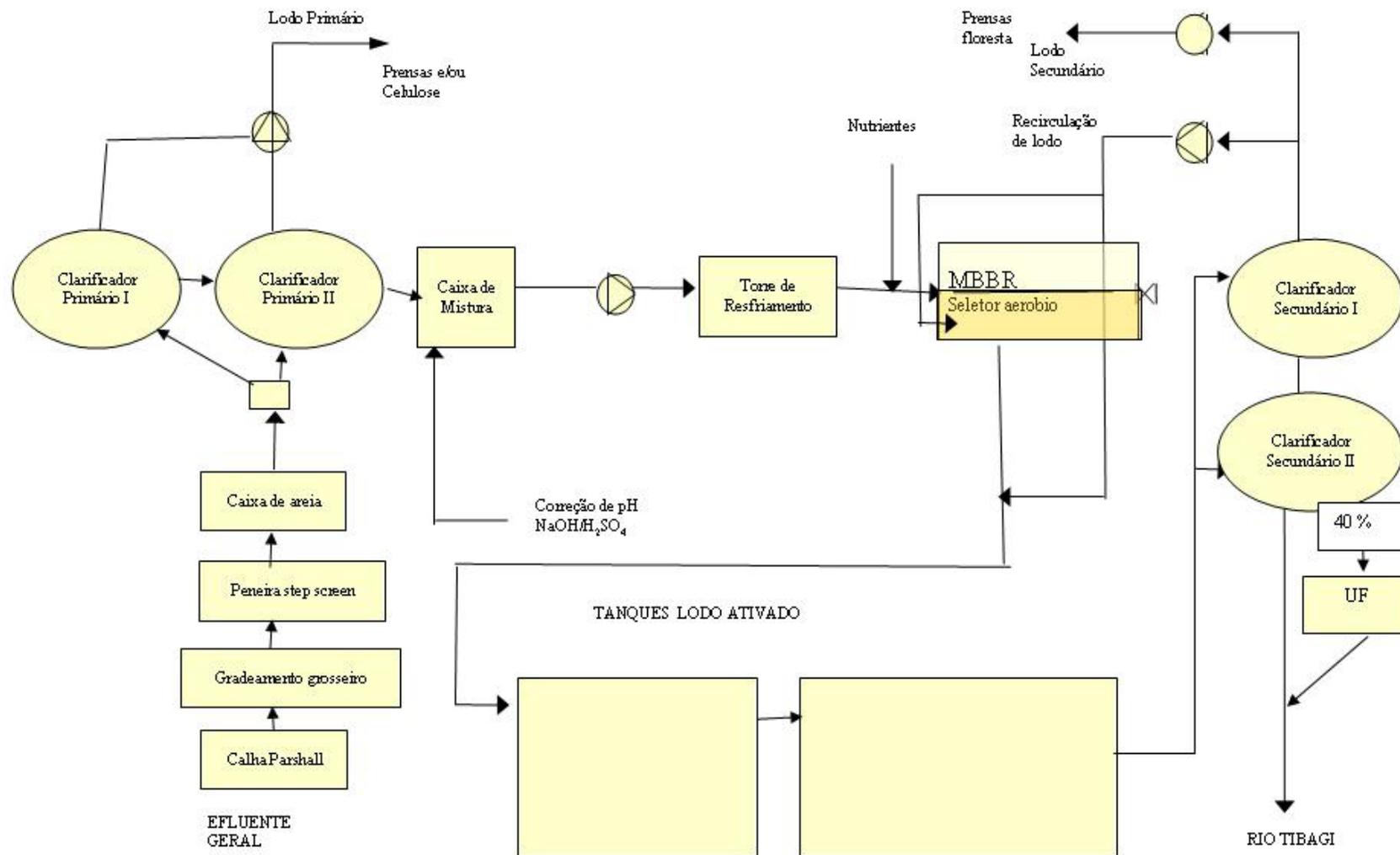
O processo de fabricação de papel, como todo tipo de processo, gera muito efluente, pois utiliza muita água para a formação de papel. Os depuradores são os que mais geram efluentes, pois toda a parte, após a passagem de todos os ciclos, que não é aceita para a formação da folha, é descartada para o tratamento.

1.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES

Um processo típico de tratamento de efluente oriundo de uma planta integrada de celulose e papel pode ser apresentado na figura 2, que está a seguir.

FIGURA 2 – FLUXOGRAMA ETE

FLUXOGRAMA DA ETE



FONTE: QUINTILIANO, 2008

A seguir, estão apresentadas algumas etapas comumente aplicadas a tratamento de efluentes industriais.

1.2.1. TRATAMENTO PRELIMINAR

1.2.1.1. GRADEAMENTO

Etapa onde ocorre a remoção de sólidos grosseiros, em que o material de dimensão maior do que o espaçamento entre as barras é retido. Sua finalidade é de proteger bombas e tubulações, proteger as unidades de tratamento subsequentes e proteger os corpos receptores.

1.2.1.2. DESARENAÇÃO

Etapa onde ocorre a remoção de areia por sedimentação. Devido as suas dimensões e densidade, os grãos de areia vão para o fundo do tanque, enquanto a matéria orgânica permanece em suspensão. Suas finalidades são de evitar a abrasão dos equipamentos e tubulações, e facilitar o transporte do líquido, principalmente a transferência de lodo.

1.2.2. TRATAMENTO PRIMÁRIO

1.2.2.1. FLOCULAÇÃO

Processo que consiste na adição de produtos químicos que promovem o agrupamento das partículas a serem removidas, tornando o peso específico das mesmas maiores que o da água, facilitando assim a decantação.

1.2.2.2. DECANTAÇÃO PRIMÁRIA

Etapa que consiste na separação solido-líquido por meio de sedimentação das partículas sólidas. Os sólidos em suspensão são sedimentados gradualmente para o fundo. Essa massa de sólidos pode ser adensada no poço de lodo do decantador e enviada para a digestão.

1.2.3. TRATAMENTO SECUNDÁRIO

1.2.3.1. TANQUE DE AERAÇÃO

Tanque no qual a remoção da matéria orgânica é efetuada por reações bioquímicas, realizadas por microrganismos aeróbios. O material orgânico contido nos efluentes é utilizado como alimento pelos microrganismos, os quais convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água e material celular.

1.2.3.2. DECANTAÇÃO SECUNDÁRIA

É onde ocorre a clarificação do efluente e o retorno do lodo. São responsáveis pela separação dos sólidos em suspensão presentes no tanque de aeração, permitindo a saída de um efluente clarificado, e pela sedimentação dos sólidos em suspensão no fundo do decantador, permitindo o retorno do lodo em concentração mais elevada.

1.2.3.3. DIGESTÃO ANAERÓBIA

Nesta etapa ocorre à estabilização de substâncias instáveis e da matéria orgânica presente no lodo fresco.

A digestão tem como finalidade reduzir ou destruir os microrganismos patogênicos, reduzir o volume do lodo através de fenômenos de liquefação, gaseificação e adensamento e torná-lo uma fonte de húmus ou condicionador de solo para fins agrícolas.

1.2.4. TRATAMENTO TERCIÁRIO

O tratamento terciário pode ser empregado com a finalidade de se conseguir remoções adicionais de poluentes em águas residuárias, antes de sua descarga no corpo receptor e/ ou para recirculação em sistema fechado. Essa operação é também chamada de “polimento”.

Em função das necessidades de cada indústria, os processos de tratamento terciário são muito diversificados; no entanto, podem-se citar as seguintes etapas: filtração, cloração ou ozonização para a remoção de bactérias, absorção por carvão ativado e outros processos de absorção química para a remoção de cor, redução de espuma e de sólidos inorgânicos, tais como: eletrodialise, osmose reversa e troca iônica. (Kurita, 2010)

1.2.5. PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO

É um processo de separação por membranas como outro qualquer, porém, possui diferenciais como, por exemplo, o tipo de membrana utilizada e o tamanho do diâmetro da partícula que varia entre 10 e 200 Å.

1.3. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

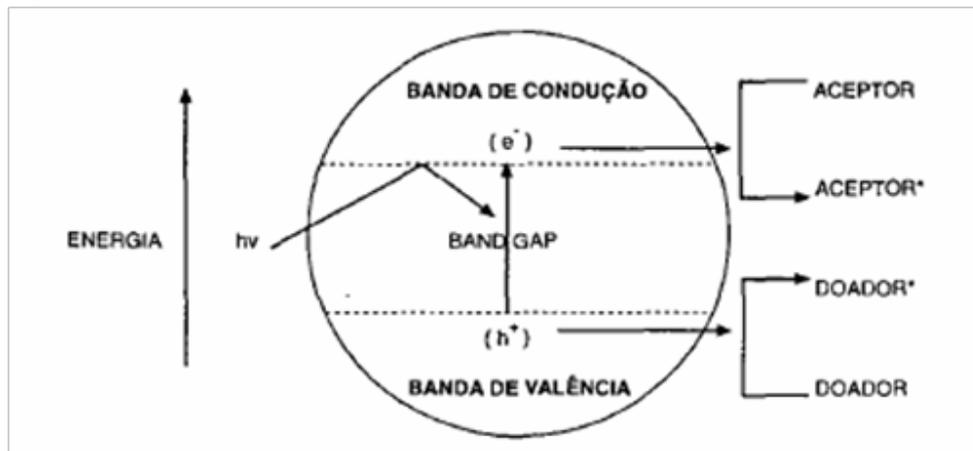
Dentre os processos terciários têm destaque os processos oxidativos avançados. Estes processos baseiam-se na geração do radical hidroxila $\bullet\text{OH}$ que tem elevado poder oxidante.

A Fotocatálise Heterogênea pertence à classe dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), cujo princípio é promover a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial.

O processo de Fotocatálise tem a sua origem na década de 70, quando foram realizadas pesquisas em células fotoeletroquímicas com o objetivo de produzir combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química. A partir dessa época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (Nogueira e Jardim, 1998).

Este processo caracteriza-se pela irradiação de um semicondutor em contato com efluente. Um semicondutor é caracterizado por conter bandas de Valência (BV) e bandas de condução (BC) próximas, sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. Para provocar uma transição eletrônica (excitação), é necessário que a energia do fóton seja maior ou igual à energia do “bandgap”. Com essa excitação, formam-se sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO_2 e H_2O e também reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na figura 1 que está a seguir.

FIGURA 3 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA PARTÍCULA DE UM SEMICONDUTOR.



FONTE: PERALTA-ZAMORA *ET AL*, 1997.

Pelegri e Bertazolli utilizaram um sistema de reator eletrolítico para processos eletroquímicos e foto eletroquímico na degradação de efluente de indústria de papel e celulose. Um fotocatalisador foi introduzido no reator de modo a aumentar a eficiência do sistema eletroquímico. O sistema foi capaz de reduzir todos os parâmetros de carga tóxica como cor, carbono orgânico total e DQO.

Barros e Nozaki realizaram estudos da degradação fotoquímica do efluente do branqueamento e uma mistura do efluente do digestor e do branqueamento, utilizando como fotocatalisadores TiO_2 anatase, e TiO_2 rutil e ZnO comercial. Os autores observaram que com 48 h de irradiação a degradação do efluente do canal de branqueamento foi praticamente total, observada através das análises da DQO, com decréscimo acentuado na banda de absorção em 250-280nm. TiO_2 (anatase) calcinado a 600°C foi 25% mais eficiente que o TiO_2 calcinado a 1100°C (rutil).

1.4. SEMICONDUTOR ZnO (OXIDO DE ZINCO)

O semicondutor ZnO tem um “bandgap” de 3,37 eV em temperatura ambiente e é um dos mais importantes materiais inorgânicos, com propriedades catalíticas, elétricas, optoeletrônica e fotoquímica, o que estimula cada vez a ampla investigação em sua aplicabilidade. Devido à sua natureza não tóxica, seu baixo custo e a alta reatividade, o ZnO tem sido bastante utilizado como material catalisador para a degradação de poluentes ambientais (Silva, 2010).

Seu principal uso está na indústria de borracha, já que encurta o tempo necessário para a ocorrência da vulcanização. O ZnO também é usado como pigmento branco em tintas. O ZnO é também ponto de partida para a obtenção de outros compostos de Zn, tais como estearato de zinco e palmitato de zinco. Esses dois compostos são detergentes (“sabões”) e são utilizados na estabilização de plásticos e como agentes secativos de tintas (Quintiliano, 2008).

O óxido de zinco, ZnO , é tecnicamente obtido por combustão de zinco metálico. Ocorre nativo como zincita. O produto obtido por combustão do metal é um pó branco, frouxo. Quando aquecido a 2501°C , torna-se amarelo. Funde acima de 2000°C e sublima sob 1 atm de pressão a 1720°C . Cristaliza com estrutura de wurtzita. É praticamente insolúvel em água (Quintiliano, 2008).

2. METODOLOGIA

2.1. EFLUENTE

O efluente utilizado neste trabalho é proveniente do processo de fabricação de celulose e papel. Foram coletados 10 litros de efluente, após o sedimentador secundário, para serem analisados.

2.2. PREPARO DO CATALISADOR

O catalisador utilizado nas reações foi o ZnO da empresa Biotec. Foram calcinadas amostras de 25g de catalisador durante um período de 5 horas cada, com temperaturas diferentes de calcinação, 0, 500 e 1000°C.

2.3. ANÁLISE DE DQO

É a medida da capacidade de consumo de oxigênio pela matéria orgânica presente na água. É utilizada para medir a quantidade de matéria orgânica das águas naturais e dos esgotos. O teste de DQO também é utilizado para medir a quantidade de matéria orgânica em esgotos que contêm substâncias tóxicas. No presente trabalho, será realizada a verificação da diminuição da DQO em uma amostra de efluente de uma indústria de Papel e Celulose.

A determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) é realizada pelo método refluxo aberto.

Inicialmente, realizou-se a prova em branco, em seguida, pipetou-se 25 ml da amostra e se transferiu para um balão volumétrico de 500 ml e acrescentou-se 100 ml de água destilada, 10mL de Sulfato de Mercúrio (10g/L) e 10 ml de Dicromato de Potássio (0,25N). Então, colocou-se 5 pérolas de vidro no balão e conectou-se ao condensador e ligou-se a água de refrigeração. Depois disso, adicionou-se, lentamente, 25 ml de Ácido Sulfúrico, Sulfato de Prata. Agitou-se o balão e iniciou-se o refluxo por 2 horas a uma temperatura de aproximadamente 150°C, desligou-se o refluxo e então lavou-se o balão com mais ou menos 40 ml de água destilada. Retirou-se o balão e completou-se o resfriamento com temperatura ambiente. Analisou-se a cor se esverdeada, tecla sim, se não, titula-se com Sulfato Ferroso Amoniacal e com 3 gotas de indicador Ferroina, até ficar com coloração marrom-avermelhada, anota-se o volume gasto e por fim calcula-se a DQO.

2.4. ANÁLISE DE COR

A determinação da cor é realizada pelo método colorimétrico de cobalto e platina.

Primeiramente, enche-se a cubeta com água destilada, sendo esta a amostra zero, depois se enche outra cubeta com a amostra a ser analisada, escolhe-se o programa 120 no equipamento DR2500 para que seja feita a leitura. Zera-se com o branco e coloca-se a amostra a ser analisada no compartimento de análise e por fim, faz-se a leitura e anota o valor obtido.

2.5. TESTE DE FOTOCATÁLISE

Os testes fotocatalíticos foram realizados no laboratório de Engenharia Química, em reator batelada de bancada, de volume de 1L. Para os testes foram utilizados 550 ml de efluente

e 1% de catalisador em massa, com agitação magnética e expostas a irradiação de luz (UV e Vis) com potência de 250 W e aeração.

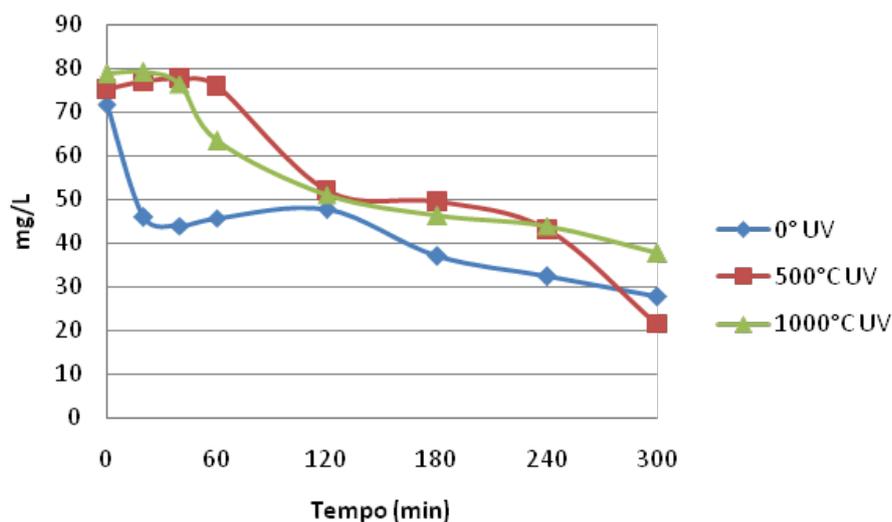
Inicialmente retiram-se amostras de 50 ml de efluente com e sem a presença de catalisador. Após o início da reação retiram-se amostras de aproximadamente 10 ml a cada 20 minutos durante um período de uma hora. Depois disso, retiram-se amostras de 10 ml a cada hora durante as 5 horas de reação. Somente na última retirada das amostras é que se retiram 100 ml para serem realizados outros testes posteriores.

Tem-se o mesmo procedimento experimental para todos os ensaios fotocatalíticos, com as diferentes fontes de irradiação e temperatura de calcinação.

3. DESENVOLVIMENTO

Os resultados obtidos para os valores de DQO com as reações sob irradiação UV estão apresentados na figura 6.

FIGURA 6 – CURVA DE REDUÇÃO DE DQO DO TESTE FOTOCATALÍTICO COM IRRADIAÇÃO UV



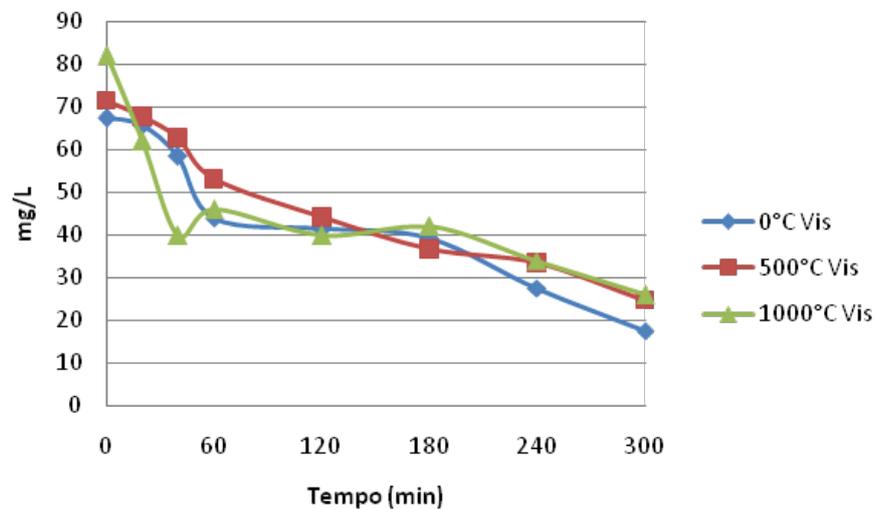
FONTE: ACERVO DO AUTOR

Observando os resultados obtidos pelas reações com o catalisador calcinado a 1000°C, mostrados na figura 2, nota-se que houve uma redução muito pequena de cor, comparado com os resultados obtidos para o catalisador sem calcinar e calcinado a 500°C. Na execução das reações, foi observada a formação de pequenas pedras de catalisador no fundo do Becker, as quais impossibilitaram que o catalisador realizasse sua função corretamente, visto que o catalisador depende da quantidade de sítios ativos para desempenhar um bom papel na reação. Portanto, com a formação de “cristais” de catalisador, diminuiu sua área superficial e assim, diminuiu a quantidade de sítios ativos para ocorrer à reação. Com a aplicação da lâmpada ultra-violeta, foi observada uma redução de 46% de DQO da amostra.

Com o catalisador não calcinado, a redução da DQO foi cerca de 60%, já com o catalisador calcinado a 500°C, houve a maior redução de DQO, com quase 70% de redução para a lâmpada UV.

Para as reações utilizando a lâmpada visível, obtiveram-se resultados próximos aos resultados com a utilização da outra lâmpada. Os resultados são demonstrados na figura 7.

FIGURA 7 – CURVA DE REDUÇÃO DE DQO DO TESTE FOTOCATALÍTICO COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL



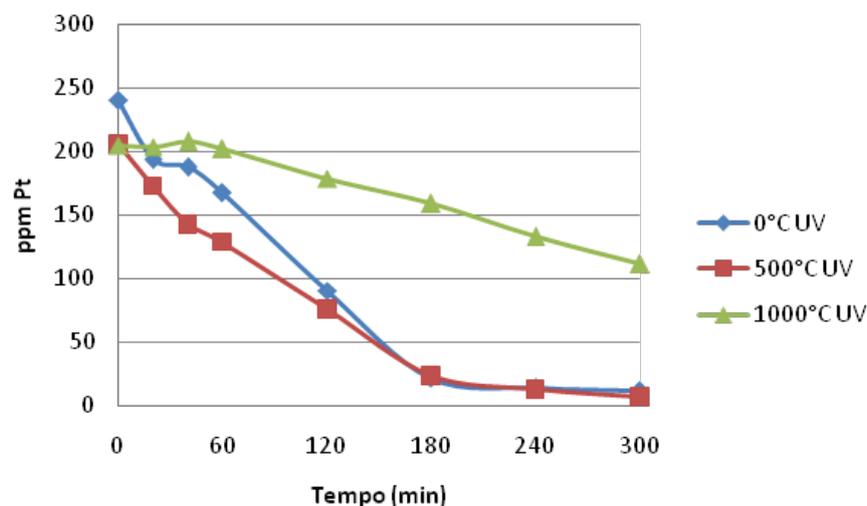
FONTE: ACERVO DO AUTOR

Como se pode observar, com a temperatura de calcinação de 500°C, houve a menor redução de DQO com cerca de 65%. Para a utilização do catalisador calcinado a 1000°C, teve uma redução um pouco maior de DQO, com aproximadamente 69%.

Com resultados melhores, pode-se observar a utilização da lâmpada visível com o catalisador sem calcinar, o qual se obteve uma redução de 73,8%, sendo essa a maior degradação de DQO de todas as reações.

Para a redução de cor das amostras de efluente, os resultados foram melhores, com um grande percentual de redução. Os resultados são demonstrados na figura 8 com a utilização da lâmpada ultravioleta.

FIGURA 8 – CURVA DE REDUÇÃO DE COR DO TESTE FOTOCATALÍTICO COM IRRADIAÇÃO UV



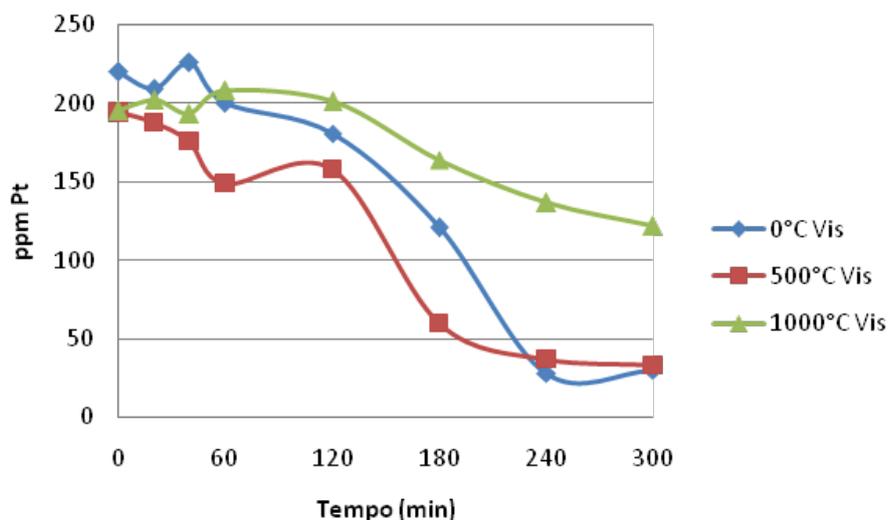
FONTE: ACERVO DO AUTOR

Como se pode observar e como já mencionado, a redução de cor do efluente foi bem mais eficiente do que a redução de DQO. Como na análise de DQO, o resultado não foi muito bem com a exposição à lâmpada UV e com a utilização do catalisador calcinado a 1000°C, isso se deve pelo mesmo fato da formação de “flocos” de catalisador, o que reduz a quantidade de sítios ativos para ocorrer à reação. Pode-se notar um pequeno aumento de cor no período de tempo de 40 minutos de reação, isso se deve ao fato de que o processo de Fotocatálise quebra as moléculas maiores em moléculas menores, cujas moléculas podem ter uma coloração maior que as moléculas iniciais e assim resulta no aumento de cor. E assim, com a utilização do catalisador calcinado a 1000°C, obteve-se uma redução de pouco mais de 45% de cor.

Após uma hora de reação, observa-se uma grande degradação do efluente, a qual segue até a terceira hora de reação, onde por fim reduz pouco a cor da amostra, porém, quase toda degradada. Com a utilização do catalisador não calcinado, a redução de cor foi cerca de 95%, a qual foi bem próxima a obtida com o catalisador calcinado a 500°C, sendo essa a maior redução de todos os experimentos, com cerca de 97%.

Com a utilização da lâmpada visível, a redução de cor também foi significativa, porém a redução não passou de 87%. Os resultados obtidos estão demonstrados na figura 9, que segue abaixo.

FIGURA 9 – CURVA DE REDUÇÃO DE COR DO TESTE FOTOCATALÍTICO COM IRRADIAÇÃO VISÍVEL

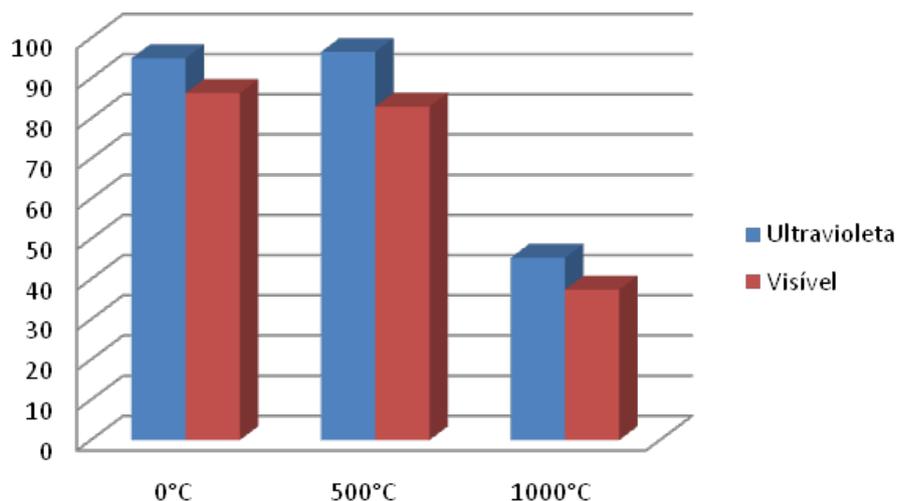


FONTE: ACERVO DO AUTOR

Como se pode observar, com a exposição à lâmpada visível houve muitas variações de cor, isso devido à formação de vários compostos menores, provenientes da quebra de compostos maiores, presentes na amostragem inicial. Assim, como nas outras análises, o pior resultado foi com o catalisador calcinado a 1000°C, com cerca de somente 37% de redução, o que é considerado pouco comparado com a redução com outras temperaturas de calcinação, pois com a temperatura de calcinação de 500°C foi obtida uma redução de 83% de cor, enquanto que com o catalisador sem calcinação, foi obtida uma redução de 87%.

Para ilustrar, com maior facilidade, a redução de DQO e de Cor do efluente utilizado e para comparar uma lâmpada com a outra, para verificar qual seria mais efetiva, foi construído um gráfico que demonstra os dados obtidos, o qual é dado pela figura 10.

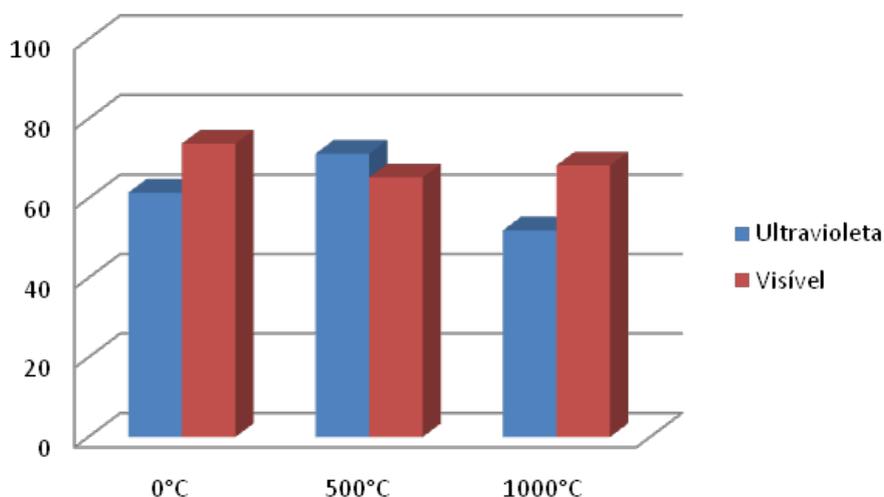
FIGURA 10 – GRÁFICO DO PORCENTUAL DE REDUÇÃO DE DQO À LÂMPADA UV/VIS



FORTE: ACERVO DO AUTOR

A mesma forma foi tomada para demonstrar a redução de Cor do efluente, comparando uma lâmpada à outra, para que seja observada sua efetividade. A figura 11 demonstra os dados obtidos pelas reações.

FIGURA 11 – GRÁFICO DO PORCENTUAL DE REDUÇÃO DE COR À LÂMPADA UV/VIS

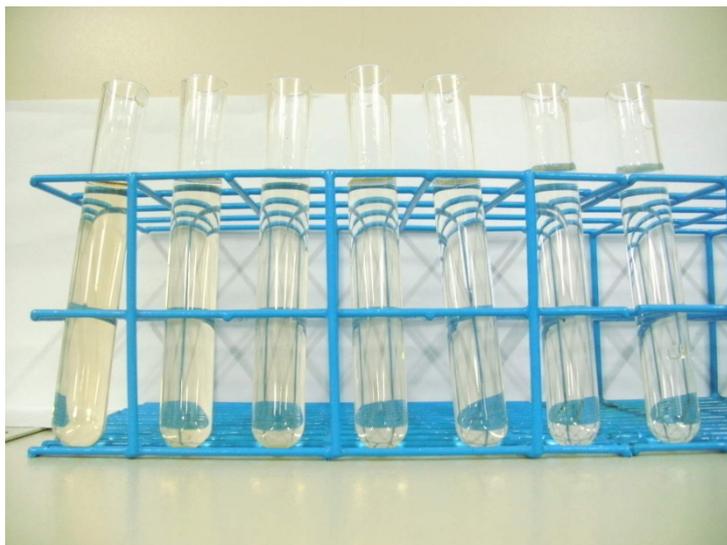


FORTE: ACERVO DO AUTOR

Pode-se observar que a utilização da lâmpada Ultravioleta foi mais efetiva que a lâmpada Visível, sendo que a mais efetiva foi com a utilização em conjunto com o catalisador calcinado a 500°C, que quase degradou totalmente o efluente utilizado.

Na figura 12 a seguir, está ilustrada a foto das amostras retiradas durante as reações fotocatalíticas.

FIGURA 12 – FOTO DAS AMOSTRAS RETIRADAS DURANTE AS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS.



FONTE: ACERVO DO AUTOR

4. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados mostram que o processo de fotocatalise pode ser implantado em indústrias de papel e celulose, para o tratamento do efluente, com uma eficiência considerável.

Considerando as temperaturas de calcinação, a temperatura de calcinação à 1000°C não pode ser empregada devido à redução de sítios ativos para a reação que reduz sua eficiência. Enquanto isso, com a temperatura de 500°C a redução de Cor e DQO é bastante considerável, o que pode ser observado também com o catalisador não calcinado.

Para a redução de DQO do efluente, verifica-se que a influência da lâmpada utilizada é pequena, pois os resultados obtidos foram muito próximos, variando somente com a utilização do catalisador calcinado a 1000°C. Já para a redução da Cor, observou-se um melhor desempenho com a lâmpada que emite radiação UV, a qual foi maior com a utilização das diferentes temperaturas de calcinação.

REFERÊNCIAS

Barros, M. J., NOZAKI, J. Redução de Poluentes de Efluentes das Indústrias de Papel e Celulose pela Floculação/Coagulação e degradação Fotoquímica. **Quim. Nova**, v. 25, n. 5, p.736-740, 2002.

CARDOSO, G. S. **Fabricação de Celulose**. Volume I – Curitiba - 2006.

CARDOSO, G. S. **Fabricação de Celulose**. Volume II – Curitiba - 2006.

DQO – Disponível em: < [www.redeambiente.org.br/dicionario.asp?letra= D&id_ word=237](http://www.redeambiente.org.br/dicionario.asp?letra=D&id_word=237)>. Acesso em 09/06/10.

NOGUEIRA, R. F. P. / JARDIM, W. F. **Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Instituto de Química – UNICAMP.

PELEGRINI, R. T. E BERTAZOLLI, R. **Reator eletroquímico para processo eletroquímico e fotoeletroquímico.** Patente industrial INPI, PI0004989-1, 17/10/2000.

QUINTILIANO, J. F. **Fotocatálise heterogênea aplicada ao tratamento de efluente de uma indústria de celulose e papel.** Faculdade de Telêmaco Borba – 2008.

SILVA, S. S. / MAGALHÃES, F. / SANSIVIERO, M. T. C. – **Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos.** Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG.

SOUZA, D. R. de. **Degradação da matéria orgânica proveniente de efluente de indústria de madeira, empregando fotocatalise e radiação solar.** (Dissertação apresentada ao programa de Pós – Graduação em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Junho de 2004.

KURITA. **Tratamento de efluente.** Disponível em: < [http://www.kurita.com.br/ adm/ download/Etapas_do_Tratamento_de_Efluentes.pdf](http://www.kurita.com.br/adm/download/Etapas_do_Tratamento_de_Efluentes.pdf)>. Acesso em 10/10/2010.

SABESP. **Tratamento de Efluente.** Disponível em: <[www.sabesp.com.br/Calandra Web/ CalandraRedirect/? temp=2&proj=sabesp&pub=T&nome=TratamentoDeEsgoto&db](http://www.sabesp.com.br/Calandra_Web/CalandraRedirect/?temp=2&proj=sabesp&pub=T&nome=TratamentoDeEsgoto&db)>. Acesso em 07/06/10.

VIEGAS, J. M. de O. Grupo de Operadores da estação de tratamento de efluentes da empresa Klabin – Riocell. **Alteração do PH do tratamento terciário no efluente. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel.** (34º Congresso Anual de Celulose e Papel), São Paulo / SP, Outubro de 2001.

REÚSO DE ÁGUA EM UMA INDÚSTRIA DE INSUMOS AGRÍCOLAS

Rodrigo José Ferreira Lopes¹, Flavianny Mikalouski¹, Ricardo Nagami Costanzi²

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio Ambiente, Recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

A água tem sido utilizada frequentemente como um recurso natural ilimitado. Converter as águas residuárias de um problema a um benefício não é algo simples, embora o reúso seja, cada vez mais, uma técnica reconhecida como uma das opções mais inteligentes para a racionalização dos recursos hídricos. Sua utilização ainda depende da aceitabilidade popular, aprovação mercadológica e vontade política para se efetivar como uma política sistemática. Todavia, a expansão do reúso é uma realidade e em suas várias formas de aplicação revela-se uma técnica segura e confiável. O tema justifica-se por sua ordem internacional. A questão trata dos recursos hídricos, notadamente os de água doce, cuja questão tem sido entendida como o fenômeno da escassez da água devido ao crescimento demográfico e ao aumento das múltiplas atividades humanas. O objetivo geral do presente trabalho foi o de Identificar a possibilidade de reúso da água pluvial, nos ambientes e sistemas de produção da organização objeto de estudo. Através deste trabalho, foi possível identificar os fatores que podem contribuir ao reúso de água numa organização. Visto que, após o mapeamento dos processos e visibilidade dos locais onde o reuso pode ocorrer, cabe a organizar buscar as adequações.

Palavras-chave: Água, Reúso, Indústria.

ABSTRACT

The water has been used as an unlimited natural resource. Convert the wastewater of a problem to a benefit is not straightforward, although reuse is, increasingly, a recognized as more intelligent options for rationalizing water technique. Its use still depends on the popular acceptability, marketing approval and political will to be carry as a systematic policy. However

1 Mestrando do programa de pós graduação em Engenharia Ambiental – PPGEA / UTFPR Londrina e-mail: rodrigo_jfl@hotmail.com; flavy_brencis@hotmail.com

2 Docente da UTFPR – Programa de Pós Graduação em Eng. Ambiental – e-mail: ricardocostanzi@gmail.com

, the expansion of reuse is a reality and its various application forms proves to be a safe and reliable technique as your investment becomes smaller and therefore configures an increasingly accessible technology . The theme is justified by its international order. The question comes to water resources, notably freshwater, whose issue has been understood as the phenomenon of water scarcity due to population growth and the proliferation of multiple human activities . The general objective of this study was to identify the possibility of reuse of Rainwater , the environments and production systems of the organization object of study. Through this study, we identify the factors that can contribute to water reuse in an organization. Since, after the mapping of processes and visibility into where reuse can occur, it is seeking to organize the adjustments.

Keywords: Water, Reuse, Industry.

1. INTRODUÇÃO

Desde os tempos remotos até os dias atuais, o homem depende da água para preservação de sua vida, utilizando-a para diversos fins, como na produção de alimentos, desenvolvimento industrial, geração de energia, navegação, abastecimento público, recreação e algumas outras atividades no qual necessitam da água como um meio de sobrevivência.

A água é um recurso renovável através do ciclo hidrológico. Esse é um tipo de reciclagem natural onde a água é limpa e utilizada pela própria natureza. Do total de toda água existente no planeta, 97% estão nos oceanos, sobrando somente 3% de água doce. Desses 3% de água doce, 70% estão nas geleiras e icebergs e 29% estão sob forma de água subterrânea, assim, apenas 1% está disponível diretamente ao homem sob forma de rios e lagos

A água é um elemento indispensável à sobrevivência de qualquer forma de vida, principalmente o homem, o qual, em sua composição, apresenta cerca de 70% de água, desempenhando todas suas funções fisiológicas.

A oferta de água no mundo tem relação estreita com a segurança alimentar, o estilo de vida das pessoas, o crescimento industrial e agrícola, e a sustentabilidade ambiental. Insumo básico do século e de quase todos os processos produtivos, a água é vital para a produção de alimentos para atender a população neste cenário de crescimento; ao mesmo tempo em que esta população vem demandando cada vez mais água em quantidade e qualidade para o consumo. A grande quantidade de esgoto gerado atualmente provoca inúmeros impactos sociais, ambientais, entre outros, necessitando que sejam propostas medidas mitigadoras para este problema.

Em função da reduzida disponibilidade de água nas várias regiões do Brasil, associada aos problemas de qualidade da água, torna-se uma alternativa potencial de racionalização desse bem natural a reutilização para vários usos, inclusive a irrigação agrícola, que representa aproximadamente 70% do consumo hídrico no mundo.

Assim, a técnica de reúso tende a ser um eficiente instrumento para a gestão dos recursos hídricos no Brasil. O reúso, além de proporcionar a economia de água, de evitar o lançamento de esgotos nos corpos hídricos, possibilita, quando utilizado na agricultura, a obtenção de produtos agrícolas sem a necessidade de adubos e/ou fertilizantes.

Converter as águas residuárias de um problema a um benefício não é algo simples, embora o reúso seja, cada vez mais, uma técnica reconhecida como umas das opções mais inteligentes para a racionalização dos recursos hídricos.

Todavia, a expansão do reúso é uma realidade e em suas várias formas de aplicação revela-se uma técnica segura e confiável à medida que seu investimento se torna cada vez menor e por isso se configura numa tecnologia cada vez mais acessível.

O tema justifica-se por sua ordem internacional. A questão trata dos recursos hídricos, notadamente os de água doce, cuja questão tem sido entendida como o fenômeno da escassez da água devido ao crescimento demográfico e ao aumento das múltiplas atividades humanas.

O presente artigo tem como objetivo geral identificar a possibilidade de reúso da água pluvial, nos ambientes e sistemas de produção da organização objeto de estudo.

2. METODOLOGIA

O método é essencial para que a pesquisa tenha fundamento científico.

Método é uma forma de selecionar técnicas, forma de avaliar alternativas para ação científica. Assim, enquanto as técnicas utilizadas por um cientista são fruto de suas decisões, o modo pelo qual tais decisões são tomadas depende de suas regras de decisão. Métodos são regras de escolha; técnicas são as próprias escolhas (LAKATOS e MARCONI, 2000).

A metodologia é fundamental para se produzir um trabalho científico com qualidade.

A Metodologia consiste em estudar e avaliar os vários métodos disponíveis, identificando suas limitações ou não a nível das implicações de suas utilizações. A Metodologia, num nível aplicado, examina e avalia as técnicas de pesquisa bem como a geração ou verificação de novos métodos que conduzem a captação e processamento de informações com vistas à resolução de problemas de investigação (BARROS, 1986).

Esta pesquisa teve natureza qualitativa em relação aos temas tratados, foram realizadas pesquisas em literaturas científicas e em artigos técnicos. Do ponto de vista dos objetivos, este estudo classifica-se como exploratório, e em relação aos seus procedimentos técnicos como bibliográfico. Com base de dados, foram utilizadas dissertações, livros, artigos e periódicos que abordam o assunto, além de consulta a sites correlacionados à questão ambiental, água e reúso nas organizações (GIL, 1999; LAKATOS e MARCONI, 2000). Do ponto de vista dos objetivos, este estudo classifica-se como exploratório, o qual, para Vergara (2003), é definido como:

A investigação exploratória não deve ser confundida como leitura exploratória, é realizada em área na qual há pouco conhecimento acumulado e sistematizado. Por sua natureza de sondagem, não comporta hipótese que, toda via, poderão surgir durante ou ao final da pesquisa.

A pesquisa constituiu em visitas na organização, objeto de estudo, coleta de dados quanto à precipitação na região, via instituto meteorológico, e identificação das unidades consumidoras de água na empresa em questão.

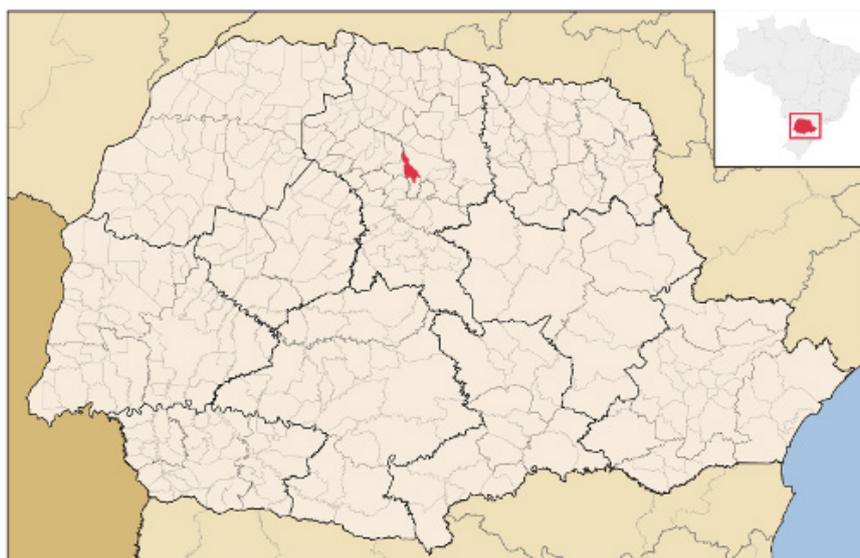
3. DESENVOLVIMENTO

A presente pesquisa teve como objeto de estudo a Empresa Forquímica Agrociência Ltda; com sede na cidade de Cambira, Paraná.

Cambira (Figura 01), município localizado na região norte paranaense - 3º Planalto, tem aproximadamente 8.000 mil habitantes, (IBGE, 2012). Possui uma área de 162, 635 km², representando 0, 0816 % do estado, 0, 0289 % da região e 0, 0019 % de todo o território brasileiro. Localiza-se a uma latitude 23°34'58" sul e a uma longitude 51°34'40" oeste. Clima Subtropical Úmido Mesotérmico, verões quentes com tendência de concentração das chuvas (temperatura média superior a 22° C), invernos com geadas pouco frequentes (temperatura média inferior a 18° C), sem estação seca definida.

O município pertence à bacia hidrográfica do Ríó Pirapó.

FIGURA 01 – CROQUI DE LOCALIZAÇÃO DO MUNICÍPIO DE CAMBIRA, NO ESTADO DO PARANÁ.



FONTE: XXX.

Com sede no município de Cambira, Paraná, a Forquímica é uma das maiores indústrias do setor de fertilizantes líquidos da América do Sul, ocupando a liderança no Paraguai e em diversas regiões do Brasil. Uma organização comprometida com a agricultura, pesquisa e com a qualidade dos seus produtos, serviços e projetos.

A Forquímica iniciou suas atividades em 27 de Abril de 1985, na cidade de Maringá-PR. Posteriormente, teve sua sede transferida para o município de Cambira. Atualmente, com mais de 27 anos de experiência no mercado, é uma empresa sólida e oferece soluções inovadoras, focando maior produtividade e rentabilidade ao agricultor.

A Forquímica tem como atividade principal a industrialização e comercialização de produtos e serviços voltados ao mercado agropecuário, como: fertilizantes foliares, bioativadores metabólicos, condicionadores de calda e inoculantes, além de promover o suporte técnico e o acompanhamento necessário para a produtividade planejada.

A sede da Forquímica possui excelente logística, pois está estrategicamente localizada às margens da rodovia BR-376, também conhecida por Rodovia do Café. Próxima a cidades como Maringá, Arapongas e Londrina, a planta industrial possui uma área de 11.000 m², que

incorpora: os escritórios administrativo-financeiro e técnico-comercial, duas grandes unidades industriais, o laboratório de análises, além de áreas específicas para experimento e pesquisa de novos produtos.

A empresa está dividida setorialmente (figura 02) entre: administrativo, produção e envase, lavador de veículos e laboratório de análise.

Os setores a serem analisados neste trabalho (escopo) incorporam a produção e envase, lavador de veículos e laboratório de análises.

FIGURA 02: SETORIZAÇÃO DA EMPRESA FORQUIMICA.



FONTE: XXX.

3.1. DESCRIÇÃO DA EMPRESA

3.1.1. FABRICAÇÃO DE INSUMOS PARA AGRICULTURA

A adubação foliar visa o fornecimento de nutrientes às plantas de forma prontamente absorvível, cuja finalidade é a correção imediata das deficiências, servindo como uma complementação da adubação via solo. Neste tipo de adubação são utilizados, principalmente, os micronutrientes, os quais se encontram em quantidades muito pequenas no solo e também pelo fato da aplicação de alguns micronutrientes via solo não apresentarem uma eficiência tão boa quanto via foliar.

Os macronutrientes também são usados como complemento da adubação feita no solo, visando fornecer estes nutrientes em épocas de elevada exigência das culturas. Todos os produtos fontes de nutrientes utilizados na produção de fertilizantes foliares são provenientes de matérias-primas primárias (minerais naturais) processadas. O processo industrial destas fontes de fertilizantes foliares é a extração dos elementos requeridos (nutrientes) a partir dos minerais naturais ou nos metais anteriormente processados (concentração). A necessidade de se utilizar fontes de matérias-primas purificadas e fitodisponíveis, portanto com teores ínfimos ou nulos de contaminantes, é fundamental para a eficiência industrial (custos).

Os elementos essenciais carbono, oxigênio e hidrogênio constituem em torno de 95% do peso das plantas e têm origem na água e no ar, sendo denominados de macronutrientes orgânicos. Os demais elementos essenciais, no total de treze, por terem, em geral, origem no

solo, são denominados nutrientes minerais e são classificados em: macronutrientes primários: N, P, K; macronutrientes secundários: S, Ca, Mg; micronutrientes: B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn. O sódio, o silício e o cobalto são considerados elementos essenciais apenas para algumas espécies.

A separação entre macro e micronutrientes baseia-se apenas na matéria seca, a qual vai ser refletida nas quantidades exigidas, contidas ou fornecidas pelo solo, pelo adubo ou ambos.

3.1.2. SETOR PRODUÇÃO E ENVASE

Este setor é concebido pelo recebimento dos insumos dos fornecedores e armazenamento temporário (figura 03). Quando uma ordem de produção possui seu start-up, automaticamente os responsáveis pelo processo verificam o insumo, realizam a pesagem correta e o inserem nos reatores a serem utilizados conforme a demanda contratada pelo cliente.

Os insumos são constituídos por Macronutrientes primários, secundários e micronutrientes.

FIGURA 03: INSUMOS ARMAZENADOS PARA A PRODUÇÃO



FONTE: XXX.

Após a conferência do insumo, o produto é adicionado nos reatores (processo em batelada) para então serem misturados junto à água, visando à homogeneização do produto fabricado. A produção é composta por 9 (nove) tanques com as respectivas capacidades, 3.000L, 3.000L, 500L, 4.000L, 6.000L, 3.500L, 1.000L, 1.000L e 4.000L. Em cada reator é fabricado um tipo de insumo.

FIGURA 04: REATORES UTILIZADOS NA PRODUÇÃO



FONTE: XXX.

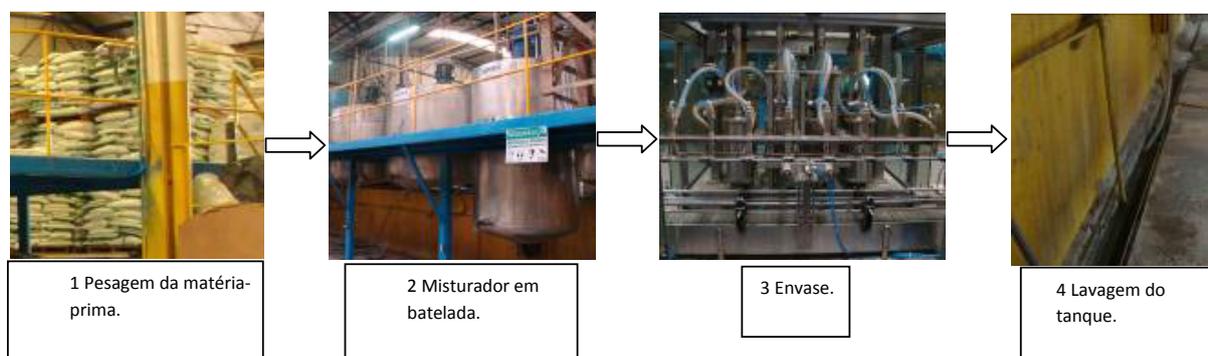
Após o processo nos reatores, os produtos seguem por dutos até o setor de envase em embalagens plásticas, onde recebem rótulo informações do produto.

FIGURA 05: ENVASE E ROTULAGEM DOS PRODUTOS



FONTE: xxx.

Em resumo temos:



No setor de produção e envase, o processo consumidor de grande parte da água corresponde à quarta etapa, referente à lavagem dos tanques após o término de uma produção.

A produção é composta por nove tanques com as respectivas capacidades de 3.000L, 3.000L, 500L, 4.000L, 6.000L, 3.500L, 1.000L, 1.000L e 4.000L.

A capacidade máxima de produção ocorre no período de junho à fevereiro. Na última temporada, a produção foi de aproximadamente um milhão de litros de produtos. Considerando que os produtos constituem 35% do seu volume de água, entre uma produção e outra são utilizados em média 500L de água para a lavagem dos tanques. Normalmente a produção ocorre em três tanques por vez. A totalidade do consumo de água é proveniente da rede de abastecimento público (SANEPAR).

Na Tabela 01, encontram-se os valores de produção.

TABELA 01: RELAÇÃO PRODUÇÃO E CONSUMO DE ÁGUA.

Processo	Consumo água (L/mês)	Consumo água (m ³ /mês)
Produção – 125.000L/mês	43.750	43,75
Lavagem	15.000	15,00
TOTAL	58.750	58,75

FONTE: xxx.

A água utilizada na lavagem dos tanques é descartada sem qualquer tratamento ou reuso, na rede coletora de esgoto.

Suas características são:

- pH 4,83,
- Sólidos totais 38.874 mg/L,
- DQO 7.548 mg/L e
- DBO5 de 2.727 mg/L,

3.1.3 SETOR LAVADOR DE VEÍCULOS

O efluente gerado pela limpeza de automóveis pode conter quantidades significativas de óleos e graxas, sólidos em suspensão, metais pesados, surfactantes e substâncias orgânicas.

No caso estudado, o pH encontra-se em 2,95, óleos e graxas de 4,6mg/L.

No processo de lavagem o consumo de água corresponde a um volume considerável, a empresa de interesse contém 20 veículos de passeio porte médio, e 10 caminhões porte médio (3 eixos). Diariamente são lavados, pelo menos, dois carros e dois caminhões semanalmente, correspondendo a um consumo médio mensal de 12.600 L/mês. A origem da água é a rede de abastecimento público (SANEPAR) e a água residuária deste processo é encaminhada para uma caixa de gordura (tratamento físico – separação) e posteriormente descartada na rede coletora de esgoto (figura 06).

FIGURA 06: EFLUENTES DO PROCESSO DE LAVAGEM DE VEÍCULOS



FONTE: xxx.

3.1.4 SETOR LABORATÓRIO DE ANÁLISES

Nos processos laboratoriais, as impurezas contidas na água (sais minerais) não são aceitas para um bom desempenho das análises que necessitam de água.

Desta forma, é necessário fazer a destilação da água, que nada mais é do que a separação das impurezas contidas na mesma. O aparelho em que se realiza esse processo chama-se

destilador. A destilação tem como base de funcionamento as temperaturas de ebulição de cada substância presente na água (MARSARO, 2007).

O destilador presente no laboratório de interesse corresponde ao Modelo Pilsen, que possui um rendimento de 5L/h, com um consumo de aproximadamente 50L/h. Considerando que o equipamento permanece ligado durante todo o expediente (8 horas), o consumo médio é de 8.000L/mês, com produção de 800L de água destilada para consumo interno do laboratório.

Os 7.200 litros remanescentes são armazenados em uma caixa de água externa (Figura 07) com capacidade de 25.000 litros. Essa água é utilizada para descargas em vasos sanitários e limpeza de pátios e pisos de toda a unidade.

FIGURA 07: CAIXA DE ARMAZENAMENTO DE ÁGUA PÓS O PROCESSO DE DESTILAÇÃO



FONTE: XXX.

No laboratório, há duas torneiras principais utilizadas para a lavagem de vidrarias (figura 08). Suas vazões médias são de 0,088L/s e 0,109L/s respectivamente.

O consumo mensal corresponde a aproximadamente 8.000L de água, originada do sistema de abastecimento público (SANEPAR) e descartada diretamente na rede coletora de esgoto.

Suas características correspondem:

- pH de 3,72,
- Sólidos totais 569 mg/L,
- DQO 3.903 mg/L e
- DBO5 de 1.612 mg/L,

FIGURA 08: LOCAL DE LAVAGEM DAS VIDRARIAS



FORTE: xxx.

3.2. ANÁLISE DE REÚSO

3.2.1 SETOR PRODUÇÃO E ENVASE

Para minimização do consumo de água proveniente da rede de abastecimento público, seria possível o uso da água pluvial no processo de lavagem dos tanques, suprimindo um volume diário de 5m^3 , considerando a área de coleta de 2000m^2 , e um valor útil de 200m^2 , com base nos cálculos e formulação de planilhas de dimensionamento semelhantes à apresentada no Apêndice 01.

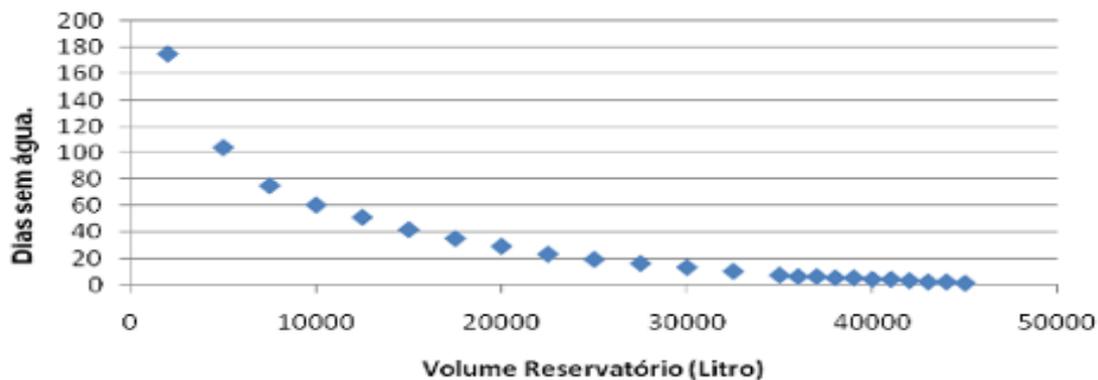
Outro possível reúso seria a utilização da água remanescente do setor laboratório. Através de bombeamento e armazenamento em caixas, o volume gerado pelo setor e disponível corresponde a aproximadamente $8.000\text{L}/\text{mês}$.

O reciclo do efluente gerado na lavagem não seria viável, pois, como apresentado pelas análises, os valores de sólidos totais, DQO e DBO5, são elevados, inviabilizando o reúso, visto que há alta concentração de nutrientes.

Para o descarte, o efluente deve ser transferido para uma caixa de decantação, para diminuição desses fatores e posterior descarte. Após decantação, parte poderia ser destinada ao lavador de veículos, para ser utilizada na primeira lavagem.

3.2.2. SETOR LAVADOR DE VEÍCULOS

Com base nos dados apresentados de consumo de água neste setor, e nos dados de precipitação pluvial – período 2010, 2011 e 2012, fornecidos pelo Instituto SIMEPAR, foi possível prever o dimensionamento de reservatório para captação da água pluvial, suficiente para suprir a necessidade do setor

GRÁFICO 01: PECIPITAÇÃO x DEMANDA LAVADOR

Conforme apresentado no Gráfico 01, o dimensionamento do reservatório se apresentou satisfatório a partir do volume de 35.000 litros, capaz de abastecer a quase totalidade dos dias anuais para essa atividade.

Segundo a SABESP, a água para reúso na lavagem de veículos deve conter os parâmetros apresentados na Tabela 02. Sabendo que a água pluvial do reservatório possui as características apresentadas, assim podemos confirmar que a água pluvial é adequada para reúso no setor de lavador de veículos.

TABELA 02: CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS DE REÚSO E PLUVIAL

Características	Água de reúso	Água pluvial
pH	6.0 – 9.0	6.7
Turbidez	≤ ut	0.8
SST	30 mg/L	2.0
DBO	≤ 20 mg/L	1.5

FONTE: SABESP

De acordo com os resultados apresentados, das análises do efluente gerado, não seria uma alternativa viável o seu reúso, além do reúso da água pluvial, e sim o seu tratamento para descarte. O efluente deverá ser transferido para uma caixa de sedimentação para remoção da maior parcela de sólidos, posteriormente ser encaminhado para a caixa de areia e, por conseguinte, por um sistema separador de óleos e graxas.

4. CONCLUSÃO

Através deste trabalho, foi possível identificar os fatores que podem contribuir ao reúso de água numa organização. Visto que, após o mapeamento dos processos e visibilidade dos locais onde o reúso pode ocorrer, cabe a organização buscar as adequações.

Os dados pluviométricos foram extraídos da estação climatológica do município vizinho de Apucarana, pois Cambira não dispõe de estação em sua área territorial. A partir dos dados, observou-se a possibilidade de captação da água de chuva para promover a lavagem dos veículos. A água pode ser captada por sistemas de calhas com filtros para reter folhas e materiais grosseiros. Já existem no lavador 2 caixas de 25.000L para este uso potencial.

A organização proativamente faz o reúso da água dos destiladores para descargas em vasos sanitários e limpeza do piso da unidade.

Para a limpeza dos reatores é possível utilizar a água pluvial, pois, via de regra, a água é limpa e não irá causar problemas no processo. Porém, como precaução, seria uma boa prática, manter o monitoramento na cisterna ou caixa de água para esta finalidade.

REFERÊNCIAS

- BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002.
- BRASIL. SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Saneamento para todos - Gestão de águas pluviais urbanas**. 4º volume. Brasília, 2006. 197 p
- DEMANBORO, A.C.; MARIOTONI, C.A. . **O Conceito de Escala e o Desenvolvimento Sustentável: Implicações sobre os Recursos Energéticos e Hídricos**. Projeto Água – Unicamp Jan/2001
- FERNANDES, M. C. de A. **A Horta Escolar como Eixo Gerador de Dinâmicas Comunitárias, Educação Ambiental e Alimentação Saudável e Sustentável**. Brasília, 2005.
- MARSARO, G.C.S.; GUIMARÃES, C.P. **Avaliação da Viabilidade de Reutilização da Água de Refrigeração dos Destilados para Lavagem de Pipetas**. I Simpósio de Recursos Hídricos do Norte e Centro-Oeste. FAPESP, 2007.
- OLIVEIRA, M. S. **Sistemas de aproveitamento de água em edifícios: alguns desafios a serem vencidos**. Revista Hydro, São Paulo, jan. 2009. Aranda editora, Ano III, nº. 27, p. 54 58.
- PALMIER, L. R. (2003). **Técnicas de captação de água de chuva: definição, causas de falhas e perspectivas**. In: XV Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Curitiba. Anais do XV Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos.
- PROSAB. **Uso racional da água em edificações**. Rio de Janeiro: ABES 2006.
- SABESP – Cia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo & CH2MHill, **Relatório Estabelecido de Diretrizes Técnicas, Econômicas e Institucionais e de Programa de Ação para Implementação de Sistema de Água Reúso na RMSP**, São Paulo, 2002.
- SETTI, A. A.; LIMA, J. E. F. W.; CHAVES, A. G. M.; PEREIRA, I. C. **Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos**. 2. ed. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas, 2001. p.225

BIOMASSA E FIXAÇÃO DE CARBONO EM *TABEBUIA CASSINOIDES* (LAM.) DC.

Rodrigo Lima¹, Carlos Roberto Sanquetta² e Sebastião do Amaral Machado³

Área de Concentração: Engenharia Química.

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo quantificar a biomassa e o carbono nos componentes: fuste, galhos, casca, raízes e folhagem; avaliar o desempenho de modelos matemáticos na estimativa do carbono total individual; bem como comparar diferentes métodos de estimativa de carbono em árvores de *Tabebuia cassinoides*. Os dados compõem-se de 20 árvores coletadas em Guaratuba (PR). Foram utilizados dados de peso seco total e parcial, que foram obtidos por meio de determinações diretas pelo método destrutivo. De cada árvore amostrada foram medidos também o DAP (diâmetro à altura do peito) e altura total. Análises estatísticas foram feitas e modelos individuais de carbono total em função do diâmetro e altura foram desenvolvidos. A maior fração de biomassa seca na espécie está no fuste, seguido de galhos, casca, raízes e folhagem. Os resultados mostraram que os modelos para estimativa do carbono total se mostraram mais satisfatórios quando comparados ao método de derivação do volume.

Palavras-Chave: Peso seco; CO₂; Equações alométricas.

ABSTRACT

This study aimed to quantify the biomass and carbon in the components: stem, branches, bark, roots and foliage evaluate the performance of mathematical models in estimating the individual total carbon, and to compare different methods for estimating carbon in trees of *Tabebuia cassinoides*. The data consist of 20 trees collected in Guaratuba (PR). We used data totals and partial dry weight, which were obtained by direct determinations by the destructive method. From each sample tree the diameter at breast height (DBH) and total height were taken.

1 Mestre em Ciências Florestais, doutor em Engenharia Florestal e professor da Faculdade de Tecnologia da Indústria - SENAI – e-mail: <rodrigo.lima@pr.senai.br>.

2 Mestre em Silvicultura e Ecologia, mestre em Manejo Florestal, doutor em Ecologia e Manejo de Recursos Florestais e professor do departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná – e-mail: <carlos_sanquetta@hotmail.com>.

3 Mestre em Mensuração Florestal, doutor em Biometria e Manejo Florestal e professor do departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná – e-mail: <samachado@ufpr.br>.

Statistical analyses were made and individual models of total carbon as a function of diameter and height were developed. The distribution of dry biomass in the studied specie was mostly in the trunk, and afterwards in the branches, bark, roots and finally foliage. The results showed that the models to estimate the total carbon were more satisfactory when compared to the method of derivation of the volume.

Keywords: Dry weight, CO₂; Allometric equations.

1. INTRODUÇÃO

A discussão sobre a determinância ou não da ação antrópica sobre as mudanças climáticas, mesmo que a sólida maioria da classe científica reconheça sua gravidade, parece ingênua. É fato evidente que a ação antrópica impõe danos graves ao seu próprio habitat e as consequências negativas reiteradamente comprovam-se nos mais variados aspectos, seja na alarmante redução da biodiversidade, exploração desmedida de recursos naturais e sobremaneira na geração de poluentes a níveis inaceitáveis para uma sociedade que se diz civilizada. Um dos principais Gases de Efeito Estufa (GEE) é o gás carbônico (CO₂), cujas emissões no Brasil, provenientes da utilização de diversos tipos de combustíveis, cresceram vertiginosamente nas últimas décadas.

Para tratar do problema do efeito estufa e suas possíveis consequências, em 1992, durante a Rio 92, foi adotada a Convenção do Clima. Esta tem como meta propor ações para os países do ANEXO I (países industrializados) a estabilização das concentrações atmosféricas dos GEE. Após a entrada em vigor em 1994, as Partes reúnem-se anualmente para discutir o assunto visando à mitigação do problema apresentado.

Segundo Rocha (2002), a Conferência das Partes realizada em Quioto em 1997 destaca-se como uma das mais importantes, uma vez que durante sua realização foi estabelecido, entre as Partes, um acordo onde se encontram definidas metas de redução de emissões de GEE para os países do ANEXO B (países do ANEXO I com compromissos de redução das emissões de GEE), além de critérios e diretrizes para a utilização dos mecanismos de mercado.

O MDL (Mecanismo de Desenvolvimento Limpo) é um dos mecanismos de flexibilidade do Protocolo de Quioto. Durante a COP7 realizada em Marrakesh em 2001, foram estabelecidas regras operacionais do MDL, tornando possível a inclusão de projetos florestais como uma alternativa migratória para a compensação das emissões.

Uma das alternativas de otimização do carbono fixado é a estocagem do carbono na forma de maciços florestais, ou na forma de produtos e bens duráveis. Estas florestas poderiam reduzir a temperatura global, aumentar a renda da sociedade, contribuir com diversos aspectos de importância ambiental, além de recuperar terras consideradas pouco produtivas ou totalmente improdutivas (URBANO, 2007).

A *Tabebuia cassinoides* é explorada pelo homem há mais de 50 anos, sendo que hoje muitas de suas populações já desapareceram, ou apresentam-se abandonadas devido à baixa produtividade (SEBBENN *et al.*, 2000). Tradicionalmente, os caxetais eram explorados para produção de madeira para lápis e, no caso de algumas populações tradicionais, para tamancos e artesanato. Atualmente, a utilização por populações tradicionais persiste, mas a legislação exige que a colheita seja realizada sob regime de manejo sustentado, segundo plano de manejo aprovado pelo órgão fiscalizador apropriado. As normas legais para elaboração dos planos de

manejo têm como exigência a realização do inventário florestal com as estimativas apropriadas do volume de madeira na floresta a ser manejada (BATISTA *et al.*, 2004).

É evidente o interesse em relação às florestas como fixadoras de carbono. Neste aspecto, existe a necessidade do desenvolvimento de técnicas adequadas para determinação e correta interpretação do volume de biomassa e carbono acumulados. Entretanto, sua determinação pode ser obtida por meio de métodos diretos e indiretos (SANQUETTA *et al.*, 2006). O primeiro exige o corte das árvores e a pesagem de seus componentes separadamente e o segundo utiliza-se de dados obtidos pelo primeiro método, para aplicação da modelagem matemática.

Para Silveira (2010), os estudos de biomassa e carbono em formações florestais são feitos com objetivos diversos, dentre os quais se destacam a quantificação da ciclagem de nutrientes, a quantificação para fins energéticos e como base de informações para estudos de sequestro de carbono. Esses estudos são de grande importância para a tomada de decisões no manejo dos recursos florestais (PÁSCOA *et al.*, 2004).

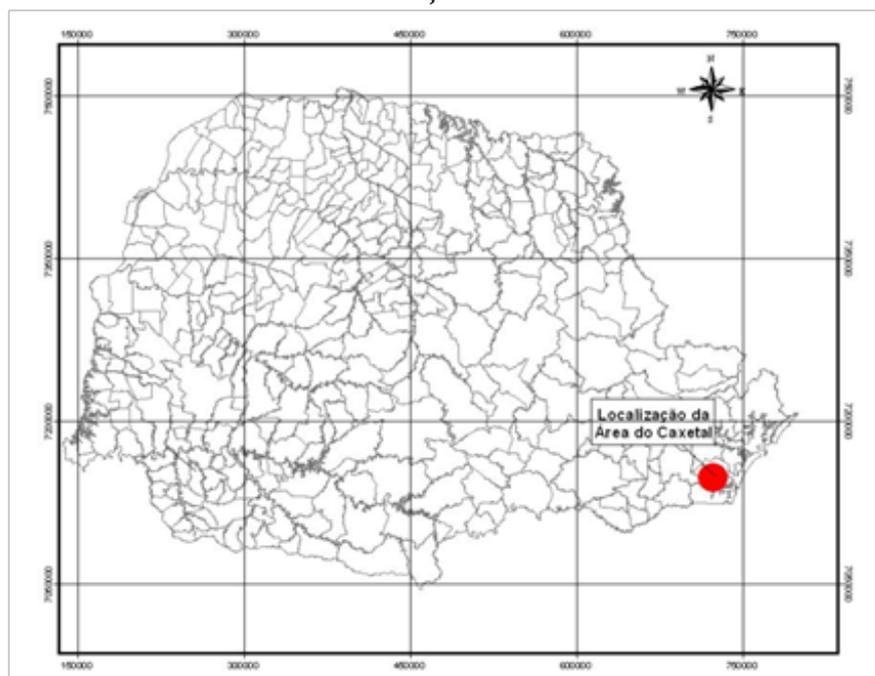
O objetivo deste trabalho foi determinar a biomassa e o carbono individual nos componentes: fuste, galhos, casca, raiz e folhagem, avaliar o desempenho de modelos matemáticos na estimativa do carbono total, a partir de variáveis de fácil obtenção, bem como comparar diferentes métodos de estimativa de carbono em um caxetal, localizado em Guaratuba, PR.

2. METODOLOGIA

2.1. LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados dados provenientes de árvores de Caxeta (*Tabebuia cassinoides* (Lam.) DC.), coletados na localidade de Rasgadinho, município de Guaratuba, Paraná, conforme Figura 1. A cidade de Guaratuba está localizada no litoral paranaense, a 119 km de Curitiba, capital do Estado.

FIGURA 01- LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.



FUNTE: XX

Predomina na região clima do tipo Af, ou seja, tropical superúmido, sem estação seca, com temperaturas médias mensais superiores a 18 °C, isento de geadas e com precipitação média do mês mais seco acima de 60 mm. A precipitação média anual é superior a 2000 mm (IAPAR, 1994).

2.2. OBTENÇÃO DOS DADOS

Os dados são referentes a 20 árvores da espécie *Tabebuia cassinoides*. Essas árvores foram objeto de medições dendrométricas e quantificação de biomassa pelo método direto, por meio de determinação de seu peso verde em campo.

Foram tomadas as circunferências à altura do peito (CAP) de cada indivíduo, utilizando-se fita métrica, as quais foram posteriormente transformadas em DAP (diâmetro à altura do peito). As árvores foram derrubadas e tiveram suas alturas totais (HT) medidas com uso de trena.

Em campo, cada árvore foi separada em compartimentos, sendo: fuste, galhos, casca, folhagem e raízes. Os procedimentos de determinação de biomassa fresca seguiram as recomendações do IPCC (2006).

Porções amostrais representativas da biomassa de cada compartimento foram selecionadas com o objetivo de realizar as determinações de biomassa seca e os respectivos teores de carbono, em laboratório.

Na sequência essas amostras foram fracionadas, sendo em seguida secas em estufa a 75° C, até atingir peso constante.

O peso seco dos componentes das árvores foi obtido por simples consideração do percentual do peso seco sobre o peso verde obtido após a secagem das amostras. O peso seco total foi obtido somando os pesos de todos os componentes. Os teores percentuais de biomassa das amostras de cada componente foram calculados com base na relação: teor de matéria seca = (peso seco/peso verde)*100.

O conteúdo de carbono de cada compartimento foi obtido multiplicando-se o peso da biomassa pelo teor médio de carbono previamente analisado em laboratório. O carbono total foi obtido pela soma do conteúdo de carbono de todos os compartimentos, obtendo-se assim a variável dependente dos modelos de regressão.

2.3. ESTIMATIVA DO CARBONO TOTAL INDIVIDUAL COM O USO DE EQUAÇÕES ALOMÉTRICAS

Para a estimativa do carbono total das árvores de *Tabebuia cassinoides*, ajustaram-se 12 modelos de regressão (Tabela 1). Os modelos foram testados utilizando-se as seguintes variáveis: DAP, HT e algumas combinações das mesmas.

TABELA 1. MODELOS TESTADOS PARA ESTIMAR O CARBONO TOTAL.

Modelo	Formulação
1	$C = \hat{\alpha}_0 * DAP^{\hat{\alpha}_1}$
2	$C = \hat{\alpha}_0 + \hat{\alpha}_1 * DAP + \hat{\alpha}_2 * DAP^2$
3	$C = \hat{\alpha}_0 + \hat{\alpha}_1 * DAP + \hat{\alpha}_2 * (DAP^2 * H)$
4	$C = \hat{\alpha}_0 + \hat{\alpha}_1 * DAP + \hat{\alpha}_2 * DAP^2 + \hat{\alpha}_3 * (DAP^2 * H)$
5	$C = \hat{\alpha}_0 + \hat{\alpha}_1 * DAP^2 + \hat{\alpha}_2 * (DAP^2 * H)$
6	$C = \hat{\alpha}_0 + \hat{\alpha}_1 * DAP + \hat{\alpha}_2 * H$
7	$C = \hat{\alpha}_0 * DAP^{\hat{\alpha}_1} * H^{\hat{\alpha}_2}$
8	$C = \hat{\alpha}_0 + \hat{\alpha}_1 * DAP$
9	$C = \hat{\alpha}_0 + \hat{\alpha}_1 * DAP^2$
10	$\frac{1}{C} = \hat{\alpha}_0 + \hat{\alpha}_1 \left(\frac{1}{DAP} \right)$
11	$\frac{1}{C} = \hat{\alpha}_0 + \hat{\alpha}_1 \left(\frac{1}{DAP^2 * H} \right)$
12	$C = \hat{\alpha}_0 + \hat{\alpha}_1 * H + \hat{\alpha}_2 * DAP^2 + \hat{\alpha}_3 * (DAP^2 * H)$

Em que: β_i = coeficientes dos modelos.

A seleção do melhor modelo foi baseada no coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajst}), no erro padrão da estimativa em porcentagem ($Sy_x\%$) e análise gráfica dos resíduos em porcentagem.

2.4. ESTIMATIVA DO CARBONO TOTAL INDIVIDUAL COM O USO DO FATOR DE EXPANSÃO DE BIOMASSA

Para o cálculo do carbono total individual pelo fator de expansão de biomassa foi necessária a estimativa do volume das árvores de caxeta, conforme equação:

$$V = -4,80933 + 0,944569 * \text{LOG}(DAP) + 0,70242 * \text{LOG}(H)$$

O fator de expansão de biomassa foi calculado de acordo com IPCC (2006), obtido pela razão entre peso seco da parte aérea e biomassa do fuste, conforme segue:

$$\text{FEB} = \frac{P_{\text{aéreo}}}{P_{\text{fuste}}}$$

Onde:

FEB= fator de expansão da biomassa da árvore i (adimensional);

$P_{\text{aéreo}}$ = peso seco do fuste da árvore i + peso da copa da árvore i (g);

P_{fuste} = peso seco do fuste da árvore i (g).

A razão de raízes foi calculada segundo a fórmula abaixo descrita, conforme IPCC (2006):

$$R = \frac{P_{\text{raiz}}}{P_{\text{aéreo}}}$$

Onde:

R = razão de raízes da árvore i (adimensional);

P_{raiz} = Peso seco da raiz da árvore i (g);

$P_{\text{aéreo}}$ = peso seco da parte aérea da árvore i (g).

De posse dos valores de volume, FEB e R por árvore, calculou-se o carbono total, de acordo com o seguinte princípio:

$$C = V * d * FEB * (1 + R) * E$$

Onde:

V= volume da árvore i (m³);

d= densidade específica básica (g/cm³);

FEB= fator de expansão da biomassa da árvore i ;

R= razão de raízes da árvore i ;

FC= fração de carbono na biomassa.

A densidade da madeira da espécie *Tabebuia cassinoides*, segundo Carvalho (2003) é de 0,37 g/cm³, assim, este foi o valor utilizado de forma direta no cálculo do carbono total.

Para comparar os métodos utilizados para estimativa do carbono total individual, foi calculada a diferença relativa média percentual entre os resultados obtidos.

3. DESENVOLVIMENTO

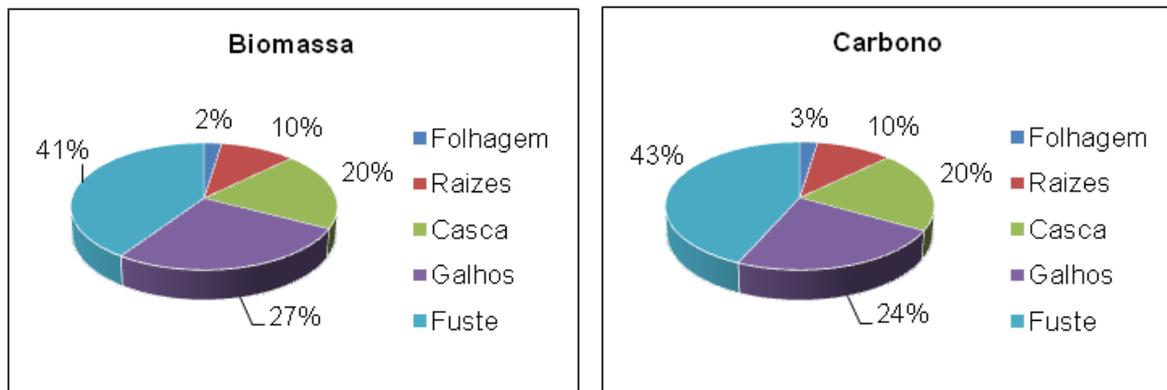
3.1. BIOMASSA SECA INDIVIDUAL

As estatísticas descritivas da biomassa seca das 20 árvores amostradas, obtidas após pesagem em campo e retirada das amostras para determinação do peso seco em laboratório, conforme prévia explicação anterior, seguem dispostas na Tabela 2.

TABELA 2. ESTATÍSTICAS DESCRITIVAS DOS VALORES DE BIOMASSA SECA EM CADA COMPARTIMENTO DE *TABEBUIA CASSINOIDES*.

Compartmento	Média	Desvio Padrão	CV%	Máximo	Mínimo
Folhagem	0,6	0,6	107,7	3,1	0,1
Raízes	2,6	1,2	47,0	5,8	1,3
Casca	4,9	2,0	39,8	10,1	2,5
Galhos	6,7	3,1	46,1	12,3	1,4
Fuste	10,1	5,1	50,6	27,8	5,3
Total	24,8	9,6	38,8	52,1	13,3

Em termos percentuais, a biomassa seca se distribuiu nas plantas da seguinte maneira: cerca de 40% no fuste, 27% nos galhos, 20% na casca, 10% nas raízes e 2% na folhagem, conforme mostra a Figura 2.

FIGURA 02 - PROPORÇÃO DE BIOMASSA SECA E CARBONO EM 20 ÁRVORES DE *TABEBUIA CASSINOIDES*.

FORTE: XX

Vieira *et al.* (2009), quantificando o estoque individual de biomassa em *Nectandra grandiflora* Ness (Canela-Amarela) em São João do Triunfo (PR), encontraram na biomassa seca de 30 árvores as percentagens a seguir: 59% no fuste, 24% nos galhos, 14% nas raízes e 3% na folhagem. Também Alves (2007), ao quantificar a biomassa em clones de eucaliptos com aproximadamente 4 anos, encontrou para os compartimentos os seguintes percentuais: fuste (61,6%), galhos (11,05%), casca (7,90%) e folhagem (7,44%). Watzlawick (2003) em uma Floresta Ombrófila Mista Montana, em General Carneiro, estado do Paraná, encontrou na biomassa seca os seguintes percentuais: fuste (50,52%), galhos vivos (45,01%), galhos mortos (1,16%), folhagem (2,40%) e miscelânea (0,97%). Urbano (2007), estudando bracatingais nativos na Região Metropolitana de Curitiba, encontrou valores para biomassa seca de 69,82% para fuste, 11,51 para galhos inferiores a 4 cm de diâmetro, 9,28% para galhos superiores a 4 cm, 5,57% para as folhas e 3,83% para os galhos mortos.

Notou-se um baixo valor para biomassa seca da folhagem na espécie estudada, coincidindo com resultados encontrados nos trabalhos de Vieira *et al.* (2009), Urbano (2007) e Watzlawick (2003).

3.2. ESTOQUE INDIVIDUAL DE CARBONO

As estatísticas descritivas dos valores de estoque individual de carbono estão dispostas na Tabela 3. Verifica-se que o estoque médio individual por árvore, somando-se todos os compartimentos, foi de 10,1 Kg, com valores mínimos e máximos de 5,5 e 21,6 Kg, respectivamente.

TABELA 3. ESTOQUE INDIVIDUAL DE CARBONO EM ÁRVORES DA ESPÉCIE *TABEBUIA CASSINOIDES*.

Compartimento	Média	Desvio Padrão	CV%	Máximo	Mínimo
Folhagem	0,2	0,3	107,7	1,3	0,04
Raízes	1,0	0,5	47,0	2,4	0,5
Casca	2,1	0,8	39,8	4,2	1,0
Galhos	2,4	1,1	46,1	4,4	0,5
Fuste	4,4	2,2	50,6	12,1	2,3
Total	10,1	4,0	39,1	21,6	5,5

A distribuição do estoque de carbono nos compartimentos seguiu padrão semelhante ao da biomassa seca. Em termos percentuais, o estoque individual de carbono se distribui na planta conforme segue: 43% no fuste, 24% nos galhos, 20% na casca, 10% nas raízes e 2,4% na folhagem, conforme mostra a Figura 2. Similarmente aos resultados encontrados no trabalho realizado por Soares e Oliveira (2002) com o objetivo de ajustar equações para estimar a quantidade de carbono na parte aérea de árvores de eucalipto em Viçosa, MG, onde constataram que o fuste sem casca representou a parte aérea da árvore com maior quantidade de carbono (83,24%), seguido dos galhos (6,87%), da casca (6,62%), e das folhas (2,48%).

Caldeira *et al.* (2001), em pesquisa sobre a quantificação da biomassa acima do solo para *Acacia mearnsii* de Wild., apresentaram a seguinte distribuição para biomassa e carbono: 20% nas folhas; 19,5% nos galhos vivos; 2,8% nos galhos mortos; 11,8% na casca, e 45,9% na madeira. Também Lima (2014), quantificando a biomassa e o carbono em 81 árvores de *Pinus taeda* L., aos nove anos de idade em função do espaço vital (1,0 m² a 16,0 m²), relatou a seguinte distribuição de biomassa e carbono: madeira do fuste (59%), galhos vivos (17%), galhos mortos (7%), acículas (8%) e casca do fuste (9%).

3.3. EQUAÇÕES PARA ESTIMATIVA DO CARBONO TOTAL INDIVIDUAL

De maneira geral, os modelos testados para estimativa do carbono total obtiveram resultados semelhantes em relação aos índices de ajuste (Syx%, R² e R²ajst) e análise gráfica de resíduos.

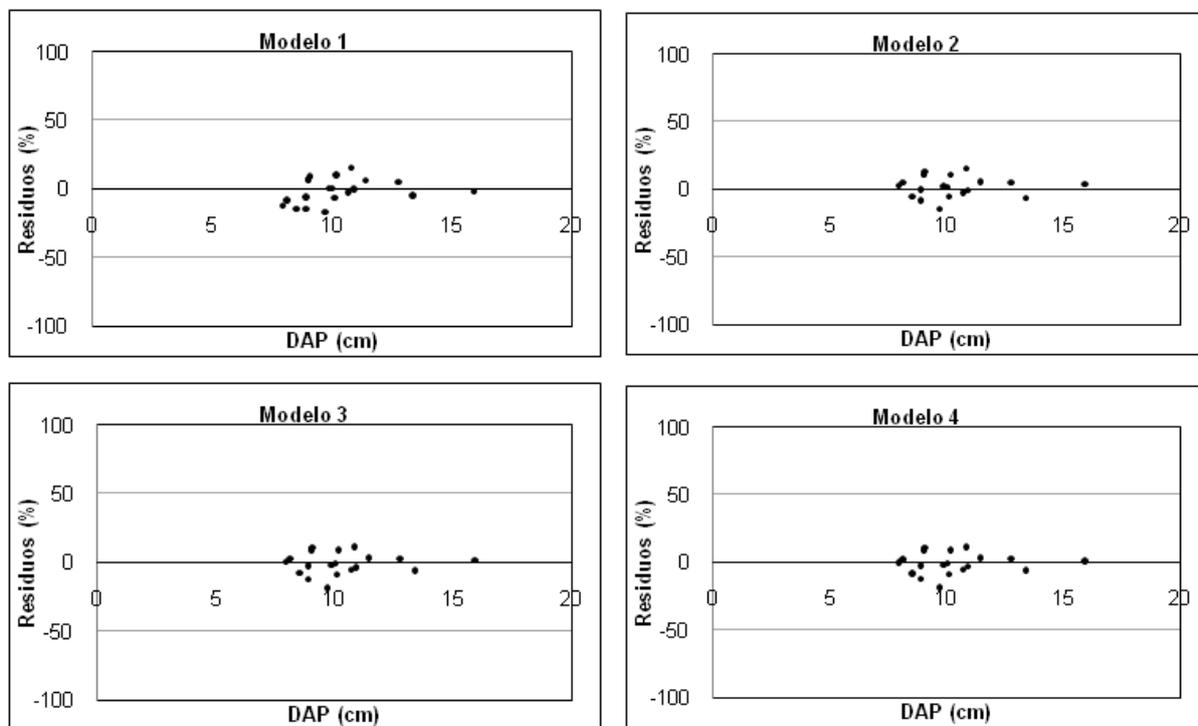
Na Tabela 4, são apresentados os coeficientes ajustados para cada equação, bem como as estatísticas de ajuste e precisão.

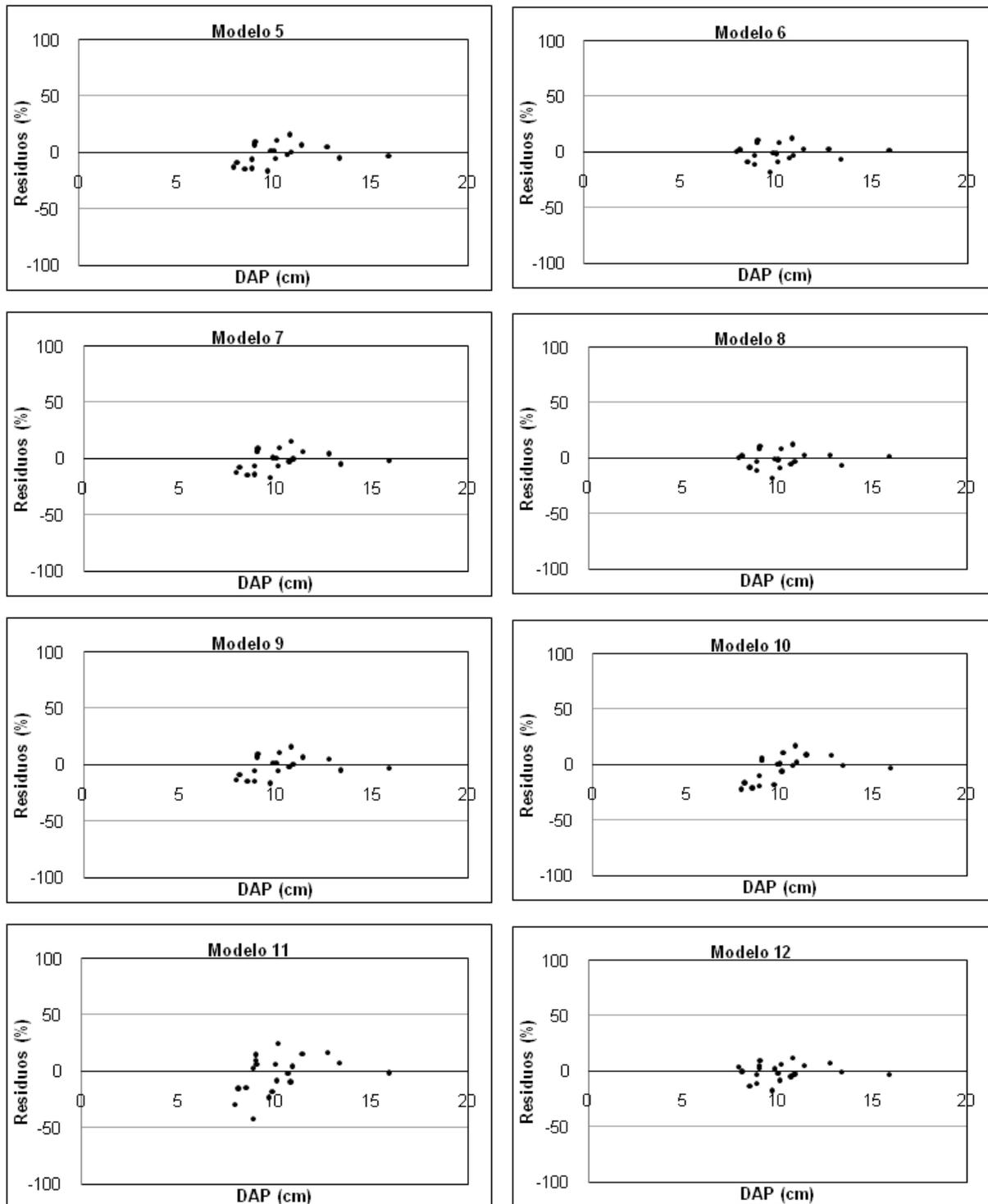
TABELA 4. ESTATÍSTICAS E COEFICIENTES DOS MODELOS TESTADOS.

Modelo	Estatísticas			Coeficientes			
	Syx%	R ²	R ² ajst	β_0	β_1	β_2	β_3
1	8,34	0,9569	0,9545	0,1356	1,8404	-----	-----
2	8,64	0,9563	0,9539	-10,1008	1,9397	0,0026	-----
3	7,74	0,9650	0,9631	-11,2064	2,1223	-0,0004	-----
4	7,97	0,9651	0,9632	-10,5004	1,9923	0,0066	-0,0005
5	8,87	0,9540	0,9514	0,8276	0,0837	0,0001	-----
6	7,76	0,9649	0,9629	-10,4757	1,9969	0,0064	-----
7	8,58	0,9570	0,9546	0,1311	1,8346	0,0199	-----
8	7,54	0,9649	0,9629	-10,4313	1,9991	-----	-----
9	8,62	0,9540	0,9514	0,8023	0,0852	-----	-----
10	9,97	0,9385	0,9351	-0,0597	1,6634	-----	-----
11	15,05	0,8599	0,8521	0,00004	1,0275	-----	-----
12	7,93	0,9654	0,9635	-12,9236	1,2818	0,2096	-0,0113

Os resultados dos ajustes mostraram que houve uma variação no Syx% entre 7,54 e 15,05% e no R²ajst de 0,8521 e 0,9635. As melhores estatísticas de ajuste foram obtidas pelo modelo 8. O modelo 11 apresentou o maior erro padrão, menor coeficiente de determinação ajustado e maior dispersão de resíduos (Figura 3).

FIGURA 3- DISTRIBUIÇÃO GRÁFICA DE RESÍDUOS DAS EQUAÇÕES AJUSTADAS PARA ESTIMAR CARBONO TOTAL.





FORTE: XX

Ratuchne (2010), testando equações alométricas para estimativa do carbono total em Floresta Ombrófila Mista Montana, obteve para as 5 melhores equações R^2 ajst de 0,974 e $Syx\%$, variando de 37,57 a 38,19%. Já Urbano (2007), utilizando variáveis combinadas de altura e diâmetro para estimativa de carbono em bracatingais nativos na região metropolitana de Curitiba, encontrou $R^2 = 0,962$ e $Syx\% = 22,14$. Neste aspecto, também Resende *et al.* (2001) encontraram equações com $R^2 = 98,64\%$ e $Syx\% = 25,66$ para a estimativa do carbono total estocado no Cerrado.

Em plantios de *Araucaria angustifolia* e *Pinus taeda*, Sanquetta *et al.* (2003) também utilizaram a combinação das variáveis altura e diâmetro para estimar o carbono, encontrando coeficiente de determinação acima de 0,90 e erro padrão da estimativa abaixo de 10%. Também Lima (2014), testando modelos para estimativa do carbono aéreo de *Pinus taeda* L., aos nove anos de idade em espaços vitais distintos (1,0 m² a 16,0 m² por árvore), constatou as seguintes estatísticas para a melhor equação: R² = 0,96 e Syx% = 14,0, em Irati, Paraná.

3.4. ESTIMATIVA DO CARBONO TOTAL INDIVIDUAL PELO FATOR DE EXPANSÃO DE BIOMASSA

As estatísticas descritivas do volume, fator de expansão de biomassa e razão de raízes, podem ser verificadas na Tabela 5.

TABELA 5. ESTATÍSTICAS DESCRITIVAS DOS VALORES DE VOLUME, FEB, R E CARBONO.

Variável	Média	Desvio Padrão	CV%	Máximo	Mínimo
Volume (m ³ /árv.)	0,0431	0,0043	10,0	0,0530	0,0369
FEB	1,5	0,2	13,2	1,8	1,2
R	0,12	0,03	29,1	0,18	0,04
C pelo FEB por árvore	10,81	1,76	16,3	13,8	7,7
C pelo FEB médio	10,85	1,11	10,1	13,3	9,4

O volume variou entre 0,0369 e 0,0530 m³ por árvore, com valor médio de 0,0431 m³. O FEB variou entre 1,2 e 1,8, com média de 1,5. Os valores de razão de raízes variaram entre 0,04 e 0,18, com média de 0,12. O carbono total individual calculado pelo método de derivação do volume, com aplicação do valor de FEB por árvore, variou entre 7,7 e 13,8 Kg/árvore, com média de 10,81 Kg/árvore; já utilizando-se o valor FEB médio os valores variaram de 9,4 a 13,3 Kg/árvore, média de 10,85 Kg/árvore.

3.5. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE ESTIMATIVAS DO CARBONO TOTAL INDIVIDUAL

A Tabela 6 mostra a estimativa média de carbono total por amostra, cujas estimativas de carbono foram feitas pela equação que apresentou melhores estatísticas de ajuste (Modelo 8), fator de expansão de biomassa calculado por árvore e FEB médio.

Comparando os valores obtidos no ajuste das equações alométricas para a estimativa do carbono total com as estatísticas referentes ao cálculo do carbono pelo FEB, foi possível comprovar que as equações alométricas apresentam resultados mais satisfatórios. Este comportamento pode ser justificado pela baixa correlação entre o DAP e o fator de expansão de biomassa ($r = 0,07$), obtido pelo coeficiente de correlação linear de Pearson, calculado para um nível de significância $\alpha = 0,01$.

TABELA 6. ESTIMATIVA MÉDIA DE CARBONO TOTAL (KG/ÁRVORE), CONFORME MÉTODO DE ESTIMATIVA.

Método	Carbono Total (Kg/árv)	Diferença (%)
Melhor equação	10,10	-
FEB por árvore	10,82	7,1 (↑)
FEB médio	10,85	7,4 (↑)

O método que apresentou o resultado mais próximo da estimativa realizada pela equação selecionada foi o que utilizou FEB por árvore, uma vez que a diferença foi de 7,1% para mais; já usando FEB médio obteve-se diferença de 7,4% para mais, sendo assim a maior diferença encontrada.

Em uma Floresta Ombrófila Densa, Silveira (2008) estimou o estoque de carbono na biomassa arbórea acima do solo por equações de regressão ajustadas para área em estudo e por fatores de expansão, também conhecido como método da derivação do volume em biomassa e carbono. Nos dois métodos as estimativas do estoque de carbono foram similares, assim como observado no presente estudo. O referido método tem sido utilizado para estimativas do estoque de carbono em florestas do Canadá (Apps e Kurz, 1994), florestas dos Estados Unidos da América (Turner *et al.*, 1995), florestas da Rússia (Alexeyev *et al.*, 1995), florestas da China (Fang *et al.*, 2001), florestas na Irlanda (Green *et al.*, 2007), e mais recentemente em florestas no Brasil (SCHENEIDER *et al.*, 2005; SILVEIRA, 2010; CORTE *et al.*, 2012).

Não foram encontradas referências para *Tabebuia cassinoides* sobre a quantificação, estimativa e distribuição da biomassa seca e do carbono; entretanto a maior parte concentrou-se no fuste, com cerca de 40%, coincidindo, de maneira geral, com a literatura que indica que nas espécies florestais a maior fração da biomassa encontra-se no tronco. Assim, tais valores variam de acordo com as características estruturais de cada espécie.

4. CONCLUSÃO

Considerando-se os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

Do total da biomassa seca e do carbono para *Tabebuia cassinoides*, 10,3% corresponde à porção raiz e 89,7% corresponde à porção aérea, com a seguinte ordem de distribuição: fuste, galhos, casca, raízes e folhagem.

As árvores de caxeta armazenam em média 10,1 Kg de carbono por árvore e 37,03 Kg de CO₂ equivalente.

Os modelos alométricos testados apresentaram bons ajustes para a estimativa do carbono total individual, com resultados mais satisfatórios quando comparados ao método de derivação do volume.

Baixa correlação foi verificada entre FEB e DAP (0,07).

O uso de equações de regressão na área de estudo, para a estimativa do conteúdo de carbono na biomassa florestal de *Tabebuia cassinoides*, pode ser uma boa alternativa como método indireto de quantificação.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de pós-graduação em Engenharia Florestal da UFPR; Programa de Reestruturação das Universidades Federais – REUNI; Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES; Centro de Excelência em Pesquisas sobre Fixação de Carbono na Biomassa: BIOFIX – UFPR; Departamento Florestal do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI e a Faculdade de Tecnologia da Indústria – Sistema FIEP.

6. REFERÊNCIAS

ALEXEIEV, V. et al. Carbon in vegetation of Russian forests: methods to estimate storage and geographical distribution. **Water Air Soil**, v.82, p.271-382, 1995.

ALVES, A. M. C. **Estimativa da produção de biomassa e do teor de carbono sequestrado por clones de eucaliptos, no pólo gesseiro do Araripe – PE**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal Rural do Pernambuco, Recife, 2007.

APPS, M. J.; KURZ, W. A. **The role of Canadian forests in the global carbon budget**. In: KANNINEN, M. (Ed.). Carbon Balance of World's Forested Ecosystems: Towards a Global Assessment. SILMU, Finland, 1994. p. 14-39.

BATISTA, J. L. F.; MARQUESINI, M.; VIANA, V. M. Equações de volume para caxeta (Tabebuia cassinoides) no Estado de São Paulo e sul do Estado do Rio de Janeiro. **Scientia Forestalis**, n. 65, p. 162-175, 2004.

CALDEIRA, M. V. W. et al. Quantificação da biomassa acima do solo de Acácia mearnsii De WILD., procedência Batemans Bay – Austrália. **Ciência Florestal**, v. 11, n. 2, p. 79-91, 2001.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies arbóreas brasileiras**. Embrapa. Brasília, 1039p. 2003.

CORTE, A. P. D.; SILVA, F.; SANQUETTA, C. R. Fator de expansão de biomassa e razão de raízes-parte aérea para Pinus spp. plantados no sul do Brasil. **Floresta**, v.42, n. 4, p. 755-768, 2012.

FANG, J. Y.; WANG, Z. M. Forest biomass estimation at regional and global levels, with especial reference to China's forest biomass. **Ecological Research**, Tsukuda, n.16, p. 587-592, 2001.

GREEN, C. et al. Above- and belowground biomass measurements in an unthinned stand of Sitka spruce (Picea sitchensis (Bong) Carr.). **European Journal of Forest Research**, n. 126, p. 179-188, 2007.

IAPAR. **Cartas climáticas básicas do Estado do Paraná**. Londrina: IAPAR, 45p. 1994.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories**. Em CD ou no site: www.ipcc.ch. Guia de Boas Práticas. 2006.

LIMA, R. **Crescimento, biomassa e carbono de Pinus taeda L. em função do espaço vital**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

PÁSCOA, F.; MARTINS, F.; GONZÁLES, R. S.; JOAO, C. **Estabelecimento simultâneo de equações de biomassa para o pinheiro-bravo**. Simpósio Iberoamericano de Gestión y Economía Forestal, 2, 2004, Barcelona.

RATUCHNE, L. C. **Equações alométricas para a estimativa de biomassa, carbono e nutrientes em uma floresta ombrófila mista**. 2010. Dissertação (Mestrado em Agronomia) Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava.

ROCHA, M. T. **O aquecimento global e os instrumentos de mercado para a solução do problema**. In. SANQUETTA, C.R. et al. As florestas e o carbono. Curitiba: UFPR. v.1, p.1-34. 2002.

SANQUETTA, C. R. et al. **Inventários florestais: planejamento e execução**. Curitiba-PR: 2006. v. 1. 270 p.

SANQUETTA, C. R. et al. Relações individuais de biomassa e conteúdo de carbono em plantações de Araucária angustifolia e Pinus taeda no sul do Estado do Paraná, Brasil. **Acadêmica**, Curitiba, v. 1, n. 3, p.33-40, 2003.

SCHNEIDER, P. R. et al. Determinação indireta do estoque de biomassa e carbono em povoamentos de acácia-negra (acácia mearnsii De Wild). **Ciência Florestal**, v.15, n. 4, p. 391-402, 2005.

SEBBENN, A. M.; SEOANE, C. E. S.; KAGEYAMA, P. Y.; VENKOVSKY, R. Efeitos do manejo na estrutura genética de populações de caixeta (Tabebuia cassinoides). **Scientia Forestalis**, v. 58, p. 127-143, 2000.

SILVEIRA, P. Estimativa da biomassa e carbono acima do solo em um fragmento de floresta ombrófila densa utilizando o método da derivação do volume comercial. **Floresta**, Curitiba, v. 40, n. 4, p. 790-800. 2010.

FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DIAMÉTRICA DE MEYER I E II

Rodrigo Lima¹, Nelson Yoshihiro Nakajima², Sebastião do Amaral Machado³ e Átila Brizola Ribas⁴

Área de Concentração: Engenharia Química.

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade.

RESUMO

O presente trabalho objetivou comparar e avaliar o uso das funções de Meyer Tipo I e Tipo II para descrever a estrutura diamétrica de um fragmento de Floresta Ombrófila Densa. Os dados utilizados no ajuste das funções advêm de inventário florestal realizado em Ibirama, no estado de Santa Catarina, onde foram medidas árvores com diâmetro à altura do peito acima de 15 cm. Foram ajustadas as Funções de Meyer Tipo e Tipo II na forma exponencial (original), bem como na forma logarítmica (linear). Os critérios de seleção utilizados foram o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{aj}), erro padrão da estimativa relativo ($S_{yx}\%$), índice de Furnival ($IF\%$), análise de resíduos e teste de Kolmogorov-Smirnov (KS). A Função de Meyer Tipo I, na forma logarítmica, apresentou as melhores estimativas. O fragmento de Floresta Ombrófila Densa apresenta distribuição diamétrica muito próxima a uma distribuição diamétrica balanceada, a qual obedece a uma progressão geométrica de razão constante igual a 1,68.

Palavras-chave: Estrutura horizontal; Teste de aderência; Quociente de De Liocourt.

ABSTRACT

This study aimed to compare and evaluate the use of the Meyer functions Type I and Type II to describe the diametric structure of a fragment of Ombrophylous Dense Forest. The data used in fitting the functions came from a forest inventory conducted in Ibirama in the state of Santa Catarina, Brazil, which were measured trees with diameter at breast height above 15 cm. The

1 Mestre em Ciências Florestais, doutor em Engenharia Florestal e professor da Faculdade de Tecnologia da Indústria - SENAI – e-mail: <rodrigo.lima@pr.senai.br>.

2 Mestre em Ciências Florestais, doutor em Ciências Agrárias e professor do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná – e-mail: <nelson.nakajima@ufpr.br>.

3 Mestre em Mensuração Florestal, doutor em Biometria e Manejo Florestal e professor do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná – e-mail: <samachado@ufpr.br>.

4 Mestre em Infraestrutura Aeronáutica e professor da Faculdade de Tecnologia da Indústria - SENAI – e-mail: <atila88@gmail.com>.

Type I and II Meyer functions were fitted in exponential form (original), and in logarithmic form (linear). The selection criteria used were the adjusted coefficient of determination (R^2_{aj}), relative standard error of estimate (Syx%), Furnival index (FI%) residue analysis and Kolmogorov-Smirnov test (KS). The Type I Meyer function in logarithmic form presented best estimates. The Ombrophylous Dense Forest fragment presented diameter distribution very close to a balanced diameter distribution, which follows geometric progression with constant rate equal to 1.68.

Keywords: Horizontal structure; Adherence test; De Liocourt quotient.

1. INTRODUÇÃO

O estudo das distribuições diamétricas está amplamente difundido e aplicado em toda a Europa e Estados Unidos e no Brasil já é bastante utilizado como subsídio para o manejo de florestas, constituindo o meio mais simples e eficaz para descrever as características de um povoamento (BARTOSZECK et al. 2004). Machado et al. (1996) afirmaram que o conhecimento da distribuição diamétrica de um povoamento florestal e sua evolução com o tempo é básico para o manejo, planejamento e controle da atividade florestal.

De Liocourt, em 1898, foi o precursor nos estudos de distribuições diamétricas em florestas mistas, ao afirmar que a distribuição neste tipo de formação florestal se comportava em forma de “J-invertido”. Esse mesmo autor afirmou que, para evitar o desequilíbrio da estrutura diamétrica, seria necessário estabelecer diretrizes no manejo da floresta, tentando conduzi-la para uma “distribuição balanceada”, a fim de se chegar a um nível de produção sustentada.

Meyer (1952), seguindo esta linha de estudo, introduziu o conceito de “floresta balanceada” ou “distribuição diamétrica balanceada”, termo utilizado para descrever o crescimento corrente que poderia ser removido periodicamente, sem alterar a estrutura e o estoque inicial, garantindo assim um rendimento sustentável.

Meyer et al. (1961), afirmaram que a distribuição diamétrica em formações florestais pode ser muitas vezes descontínua, não seguindo realmente a forma “J-invertido” e muito menos ser balanceada. Entretanto, do ponto de vista ecológico, a distribuição diamétrica deveria ser balanceada e o estoque em crescimento deveria conservar a biodiversidade das florestas densas.

Leak (1964) citou que a distribuição “J-invertido” expressa a distribuição diamétrica tipicamente encontrada em populações multiâneas e que a média de duas ou mais variáveis dessa distribuição não se comporta da mesma forma que uma variável básica.

Para Scolforo et al. (1997), a partir da estrutura diamétrica pode-se utilizar o conceito de floresta balanceada por meio da identificação de classe em que existe déficit ou superávit de árvores. Já De Liocourt (1898) demonstrou que a curva normal da distribuição diamétrica de uma floresta inequiana corresponde a uma progressão geométrica decrescente. Ainda dentro deste contexto, diversos autores (DE LIOCOURT, 1898; MEYER, 1952; ASSMANN, 1970; VALE, 1977; CAMPOS et al. 1983; DELLA-BIANCA e BECK, 1985; STERBA, 2004; SOUZA et al. 2006), salientaram que a curva de distribuição de diâmetros dos indivíduos arbóreos de uma floresta apresenta uma distribuição exponencial negativa, assemelhando-se à forma de J-invertido, em que a maior frequência de indivíduos se encontra nas menores classes de diâmetro.

Em virtude de determinar a forma da distribuição diamétrica, o quociente “q” de De Liocourt permite também fazer inferências sobre o recrutamento e a mortalidade em comunidades vegetais (FELFILI et al., 1998), pois, se houver uma razão constante entre as classes,

significa que a taxa de recrutamento é proporcional à taxa de mortalidade e a distribuição pode ser considerada regular ou equilibrada.

Para Paula et al. (2004), a distribuição diamétrica é uma das ferramentas utilizadas para a compreensão da sucessão, permitindo, segundo Siminski et al. (2004), a avaliação prévia de condições dinâmicas da floresta, possibilitando previsões quanto ao desenvolvimento da comunidade vegetal. Neste aspecto, depreende-se a importância do desenvolvimento de estudos referentes à comparação e utilização das funções de Meyer Tipo I e Tipo II para descrever a estrutura diamétrica em florestas densas.

Dessa forma, os objetivos deste estudo foram a avaliação e comparação das funções de Meyer Tipo I e II, nas formas exponencial e logarítmica, para descrever a distribuição diamétrica de um fragmento de Floresta Ombrófila Mista, em Ibirama, Santa Catarina.

2. METODOLOGIA

A base de dados utilizada para o desenvolvimento deste estudo advém de inventário realizado em um fragmento de floresta nativa primária da Mata Atlântica (Floresta Ombrófila Densa), localizada na região de Ibirama, no estado de Santa Catarina.

De acordo com a classificação de Köppen, o clima da região de estudo é do tipo Cfa – mesotérmico úmido com verão quente, apresentando temperatura média anual entre 18 e 20°C, temperatura média do mês mais quente (janeiro) entre 22 e 26 °C e temperatura média do mês mais frio (julho) entre 12 e 16 °C. A precipitação total anual varia de 1.600 a 1.800 mm, com excedente hídrico entre 600 e 800 mm. A umidade relativa do ar média varia de 75 a 80%.

Os indivíduos mensurados, considerando todas as espécies florestais, foram distribuídos em classes de diâmetro com amplitude de 10 cm, tendo como centro da primeira classe, o valor de 20 cm. Após a distribuição dos indivíduos nas classes diamétricas determinadas, a frequência dos diâmetros foi ajustada por meio das funções de Meyer Tipo I e Meyer Tipo II, nas formas exponenciais (original) e logarítmicas (linearizadas) (Tabela 1).

TABELA 1. MODELOS AJUSTADOS PARA DESCREVER A DISTRIBUIÇÃO DIAMÉTRICA DE UM FRAGMENTO DE FLORESTA OMBRÓFILA DENSA, EM IBIRAMA – SC.

Denominação	Modelo
Meyer Tipo I (Exponencial)	$N_i = b_0 * e^{b_1 * d_i}$
Meyer Tipo I (Logarítmico)	$\log N_i = \log b_0 + b_1 d_i$
Meyer Tipo II (Exponencial)	$N_i = b_0 * e^{b_1 * d_i^2}$
Meyer Tipo II (Logarítmico)	$\log N_i = \log b_0 + b_1 d_i^2$

Em que: N_i = número de árvores na classe i (árv./ha); d_i = valor central da classe diamétrica i (cm); b_0 e b_1 = coeficientes a serem estimados; \log = logaritmo base 10; e = constante de Euler (2,718281829...).

FONTE:

O desempenho dos ajustes realizados foi avaliado por meio do coeficiente de determinação (R^2_{aj}), erro padrão da estimativa relativo (Syx%), índice de Furnival (IF%), análise gráfica dos resíduos e teste de aderência de Kolmogorov-Smirnov (KS). As estatísticas de ajuste e precisão R^2_{aj} e Syx% foram calculadas de acordo com Draper e Smith (1998).

Para os modelos logarítmicos o erro padrão da estimativa foi corrigido para a escala original da variável dependente, para possibilitar a comparação com os modelos aritméticos. Esta correção foi feita com o índice de Furnival (FURNIVAL, 1961).

Além das estatísticas de ajuste e precisão, as funções foram submetidas ao teste de Kolmogorov-Smirnov, o qual compara a frequência acumulada observada e estimada pelos modelos em seu ponto de maior diferença. Neste estudo, o valor da maior diferença entre a frequência observada e estimada (D_{calc}) foi comparado com um valor tabelado (D'), para 1% de nível de significância do teste bilateral.

3. DESENVOLVIMENTO

Na Tabela 2 constam os coeficientes estimados nos ajustes das funções de distribuição diamétrica de Meyer, tais valores foram utilizados de forma direta nas funções, para a estimativa do número de árvores por hectare, por classe de diâmetro.

TABELA 2. COEFICIENTES E ESTATÍSTICAS DE AJUSTE E PRECISÃO PARA AS FUNÇÕES DE MEYER, PARA DESCREVER A DISTRIBUIÇÃO DIAMÉTRICA DE UM FRAGMENTO DE FLORESTA OMBRÓFILA DENSA, EM IBIRAMA – SC.

Modelo	Coeficientes	R^2_{aj}	Syx%	IF%
Meyer Tipo I (Exponencial)	$b_0 = 132,886$ $b_1 = -0,05351$	0,9953	7,2	-
Meyer Tipo I (Logarítmico)	$\log b_0 = 2,1234$ $b_1 = -0,0226$	0,9960	-	9,5
Meyer Tipo II (Exponencial)	$b_0 = 60,8901$ $b_1 = -0,00081$	0,9801	24,5	-
Meyer Tipo II (Logarítmico)	$\log b_0 = 1,2911$ $b_1 = -0,00012$	0,5782	-	48,6

Em que: R^2_{aj} = coeficiente de determinação ajustado; Syx% = erro padrão da estimativa relativo; IF% = índice de Furnival em porcentagem.

FONTE:

A função de Meyer Tipo I ajustada na forma exponencial apresentou alto coeficiente de determinação ajustado, menor erro padrão da estimativa em porcentagem e boa distribuição de resíduos (Figura 1).

A função de Meyer Tipo I linearizada apresentou melhor acurácia, com alto coeficiente de determinação ajustado, baixo índice de Furnival em porcentagem e melhores estimativas. Conforme a Figura 1, a função em questão apresentou a melhor distribuição gráfica de resíduos.

O ajuste da função de Meyer Tipo II, na forma exponencial, também apresentou boas estatísticas, com alto coeficiente de determinação ajustado, porém com erro padrão relativa de 24,5. No entanto, com a análise gráfica dos resíduos (Figura 1) foi possível verificar que esta função subestima o número de árvores por hectare na primeira classe, superestima nas duas classes seguintes e subestima novamente nas demais classes de diâmetro.

A função de Meyer Tipo II, na forma logarítmica, não apresentou boas estatísticas de ajuste (Tabela 2). Analisando a distribuição gráfica de resíduos e o número de árvores estimado (Figuras 1 e 2), observa-se que esta função tende a subestimar o número de árvores por unidade

de área nas primeiras classes de diâmetro, superestimar nas classes centrais e subestimar novamente nas maiores classes de diâmetro.

Orellana (2009), estudando a distribuição diamétrica de um fragmento de Floresta Ombrófila Mista, em Irati – PR, obteve R^2_{aj} de 0,8647 e $Syx\%$ de 23,46 para o modelo de Meyer Tipo I e, 0,6806 e 44,42%, para Meyer Tipo II, ambos na forma linear. O autor comentou que tais funções apresentaram pouca flexibilidade e subestimaram consideravelmente o número de árvores nas duas primeiras classes, não apresentando aderência aos dados pelo teste de Kolmogorov-Smirnov.

Machado *et al.* (2010) testaram diferentes funções para descrever a distribuição diamétrica de quatro espécies de *Lauraceae*, em um fragmento de Floresta Ombrófila Mista, em Curitiba – PR. As funções de Meyer Tipo I e II apresentaram boa aderência aos dados das distribuições diamétricas, exceto a Meyer Tipo I para a espécie *Ocotea puberula* (Reich.) Ness, a qual apresentou distribuição unimodal com forte assimetria a direita. Para a função de Meyer Tipo I, o erro padrão variou de 11 a 55%, para *Ocotea bicolor* Vattimo e *Ocotea puberula*, respectivamente. Já para a função de Meyer Tipo II, o erro padrão variou de 17 a 41%, respectivamente para *Nectandra lanceolata* Ness. e *Ocotea puberula*.

Na Tabela 3 constam as frequências observadas e estimadas pelas funções de distribuição diamétrica testadas, bem como o valor D_{calc} do teste de Kolmogorov-Smirnov.

TABELA 3. FREQUÊNCIAS OBSERVADAS E ESTIMADAS PELAS FUNÇÕES DE MEYER E TESTE DE KOLMOGOROV-SMIRNOV PARA A DISTRIBUIÇÃO DIAMÉTRICA DE UM FRAGMENTO DE FLORESTA OMBRÓFILA DENSA, EM IBIRAMA – SC.

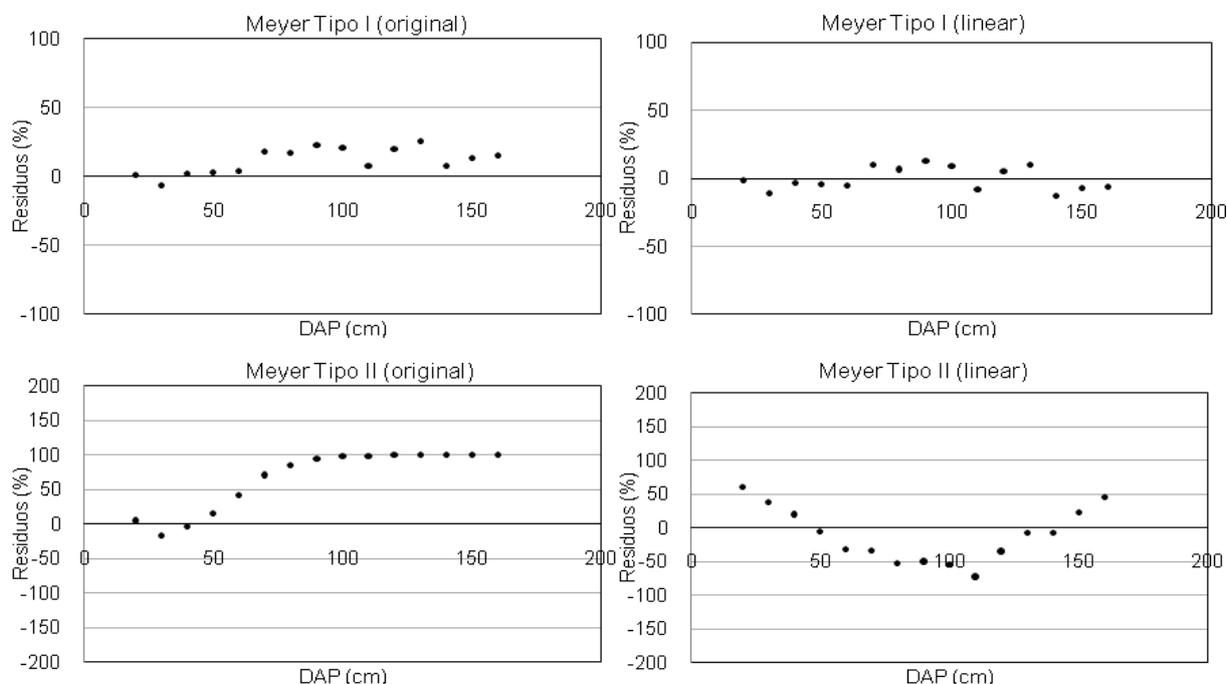
Limites de Classe (cm)	Centro de Classe (cm)	fo (árv./ha)	fe (árv./ha)			
			Meyer I		Meyer II	
			Exponencial	Linear	Exponencial	Linear
15 – 25	20	46,2	45,6	46,2	43,9	17,8
25 – 35	30	25,2	26,7	25,1	29,2	15,5
35 – 45	40	16,0	15,6	15,9	16,5	12,8
45 – 55	50	9,4	9,2	9,4	7,9	9,9
55 – 65	60	5,6	5,4	5,6	3,2	7,3
65 – 75	70	3,8	3,1	3,8	1,1	5,1
75 – 85	80	2,2	1,8	2,2	0,3	3,4
85 – 95	90	1,4	1,1	1,4	0,1	2,1
95 – 105	100	0,8	0,6	0,8	0,1	1,2
105 – 115	110	0,4	0,4	0,4	0,1	0,7
115 – 125	120	0,3	0,2	0,3	0,1	0,4
125 – 135	130	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
135 – 145	140	0,1	0,1	0,08	0,1	0,1
145 – 155	150	0,1	0,0	0,05	0,05	0,003
155 – 165	160	0,0	0,0	0,03	0,03	0,002
Total		111,6	109,9	115,5	102,1	76,6
Média		7,4	7,3	7,7	6,8	5,1
D_{calc}			0,0145 ^{ns}	0,0411 ^{ns}	0,0845 ^{ns}	0,3774*

Nota: ^{ns} = não significativo para o teste de Kolmogorov-Smirnov; * = significativo ao nível de 1% para do teste de Kolmogorov-Smirnov.

FONTE:

Os modelos de Meyer Tipo I e II na forma exponencial foram aderentes ao conjunto de dados pelo teste Kolmogorov-Smirnov, ao nível de 1% de significância, bem como o modelo de Meyer Tipo I linearizado. Já o modelo de Meyer Tipo II na forma linear não foi aderente pelo teste de Kolmogorov-Smirnov, conforme Tabela 3.

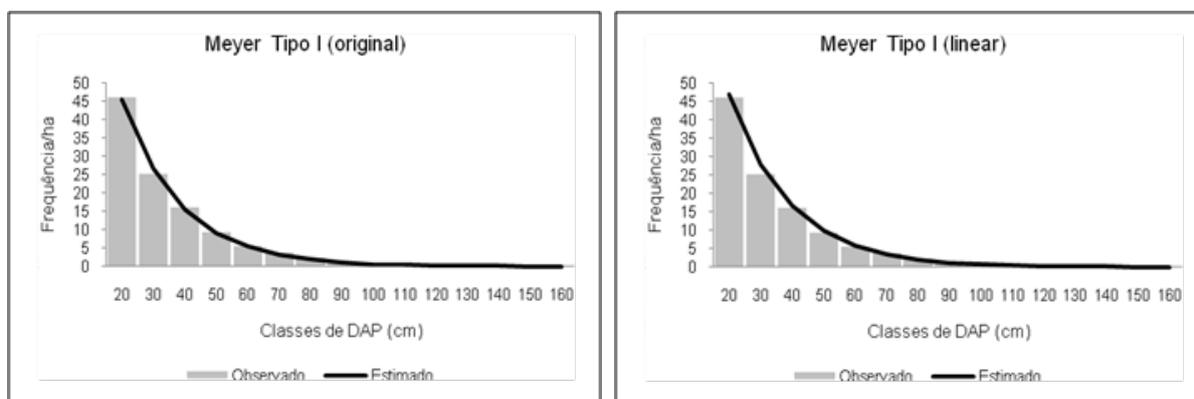
FIGURA 1. DISTRIBUIÇÃO DE RESÍDUOS PARA AS FUNÇÕES AJUSTADAS, PARA A DISTRIBUIÇÃO DIAMÉTRICA DE UM FRAGMENTO DE FLORESTA OMBRÓFILA Densa, EM IBIRAMA – SC.

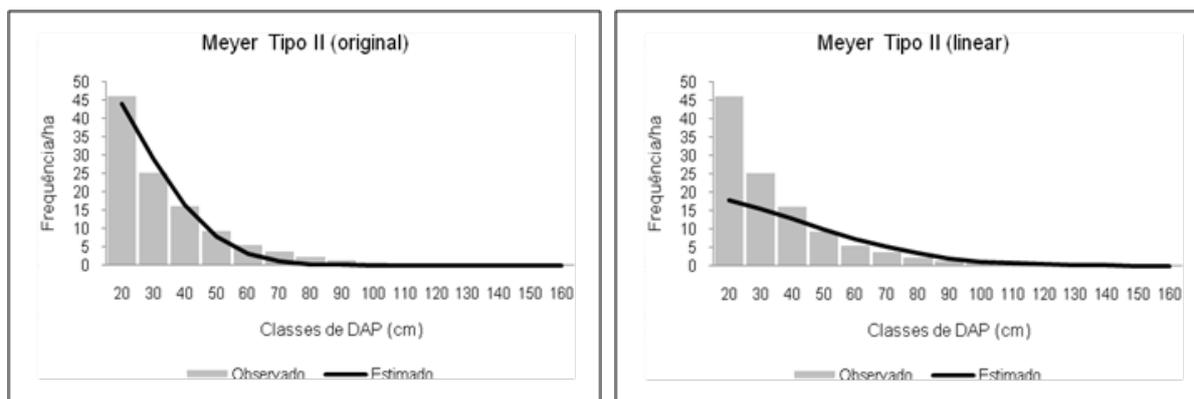


FORTE:

A distribuição diamétrica do fragmento de Floresta Ombrófila Densa estudado (Figura 2) comportou-se como o previsto para florestas inequiduais, em razão de apresentar curva de distribuição diamétrica assemelhando-se a um J invertido (DE LIOCOURT, 1898; MEYER, 1952; CAMPOS *et al.*, 1983; DELLA-BIANCA e BECK, 1985; GRAZ, 2004; MACHADO *et al.*, 2004; AUSTREGÊSILO *et al.*, 2004; STERBA, 2004; SOUZA e SOUZA, 2005).

FIGURA 2. FREQUÊNCIAS OBSERVADAS E ESTIMADAS PELAS FUNÇÕES AJUSTADAS, PARA A DISTRIBUIÇÃO DIAMÉTRICA DE UM FRAGMENTO DE FLORESTA OMBRÓFILA Densa, EM IBIRAMA – SC.





FONTE:

Schaaf *et al.* (2006) e Machado *et al.* (2009) constataram uma distribuição diamétrica na forma de J invertido para fragmentos de Floresta Ombrófila Mista no Paraná, embora algumas das espécies mais características dessa tipologia florestal apresentassem distribuição diamétrica unimodal, como *Ocotea porosa* (Ness.) Barroso e *Cedrela fissilis* Vellozo.

Tal ocorrência na estrutura diamétrica da floresta indica tendência de distribuição balanceada, em virtude da capacidade de regeneração das espécies vegetais, entretanto, a grande quantidade de indivíduos nas classes de menor diâmetro pode indicar que o regime de perturbação é relativamente intenso e contínuo (MACHADO *et al.* 2004).

De acordo com Nunes *et al.* (2003), a grande quantidade de indivíduos pequenos e finos pode indicar a ocorrência de severas perturbações no passado; nesse sentido, Martins (1991) advertiu que a maior densidade de indivíduos menores não indica ausência de problemas de regeneração, devendo ser considerada com cautela, demonstrando a necessidade de uma análise mais detalhada, em nível específico e com um grupo maior de espécies, para permitir interpretações mais seguras sobre as distribuições diamétricas.

A ideia de que um grande número de indivíduos de uma determinada espécie nas classes diamétricas inferiores indica que esta espécie estará garantida na estrutura diamétrica futura da floresta nem sempre é verdadeira. Além dos valores de frequência, é necessário avaliar as características ecológicas das espécies, a sua probabilidade de mortalidade devido à competição, crescimento e longevidade (SCHAAF *et al.*, 2006).

Devido ao ajuste das funções utilizando a frequência por hectare, as distribuições apresentaram déficit de árvores em pelo menos uma classe diamétrica no fragmento como um todo, demonstrando que a floresta não se encontra totalmente balanceada. Neste aspecto, Paula *et al.* (2004) afirmaram que, se as classes diamétricas se apresentarem interrompidas ou truncadas, significa que o ciclo de vida da espécie não está se completando.

A distribuição diamétrica do fragmento de Floresta Ombrófila Densa analisado, quando ajustado pela função de Meyer Tipo I, refere-se à distribuição decrescente do tipo I, onde a razão q da progressão geométrica é constante. A mesma floresta, quando ajustada pela função de Meyer Tipo II, apresenta distribuição decrescente tipo II, onde a razão q da progressão geométrica cresce nas sucessivas classes de diâmetro, conforme observa-se na Tabela 4.

TABELA 4. QUOCIENTE DE DE LIOCOURT (q) PARA A DISTRIBUIÇÃO DIAMÉTRICA ESTIMADA DE UM FRAGMENTO DE FLORESTA OMBRÓFILA DENSA, EM IBIRAMA – SC.

Limites de Classe (cm)	Centro de Classe (cm)	Quociente de De Liocourt (q)			
		Meyer Tipo I	Meyer I	Meyer II	Meyer II
		Exponencial	Linear	Exponencial	Linear
15 – 25	20	1,71	1,68	1,50	1,15
25 – 35	30	1,71	1,68	1,77	1,21
35 – 45	40	1,71	1,68	2,09	1,28
45 – 55	50	1,71	1,68	2,46	1,36
55 – 65	60	1,71	1,68	2,89	1,44
65 – 75	70	1,71	1,68	3,41	1,52
75 – 85	80	1,71	1,68	4,01	1,60
85 – 95	90	1,71	1,68	4,73	1,70
95 – 105	100	1,71	1,68	5,57	1,79
105 – 115	110	1,71	1,68	6,56	1,90
115 – 125	120	1,71	1,68	7,72	2,00
125 – 135	130	1,71	1,68	9,09	2,12
135 – 145	140	1,71	1,68	10,7	2,24
145 – 155	150	1,71	1,68	12,61	2,37
155 – 165	160	1,71	1,68	14,52	2,50
Média		1,71	1,68	5,98	1,58

FONTE:

Souza e Souza (2005) estudaram diferentes opções de manejo em uma floresta de propriedade particular localizada na região amazônica, no estado do Pará. A floresta foi estratificada em áreas homogêneas de acordo com o estoque volumétrico. Os valores de q de De Liocourt encontrados para as classes volumétricas foram 2,2; 2,3 e 2,4 para as classes de menor ao maior estoque volumétrico, respectivamente.

Alves Júnior *et al.* (2009) ajustaram o modelo de Meyer para um fragmento de Floresta Atlântica e encontraram valor de 1,26 para o quociente q de De Liocourt.

Gama *et al.* (2005) definiram opções de manejo com base no q de De Liocourt e área basal remanescente desejável para florestas de várzea na Amazônia. O valor de q de De Liocourt encontrado pelos autores foi de 1,74, valor próximo aos valores encontrados no presente estudo.

Em estudos sobre distribuição diamétrica em florestas heterogêneas do Rio Grande do Sul, Silva (1984) encontrou valores de q de De Liocourt variando entre 1,25 e 1,39 para sete fragmentos florestais, incluindo a Floresta Subtropical com Araucária e Floresta Pluvial Atlântica.

Scolforo e Silva (1993), em estudos para viabilizar diferentes opções de intervenção no Cerrado, encontraram diferentes valores do quociente q de De Liocourt, de acordo com o método de ajuste para o modelo de Meyer. Para o ajuste não-linear, o autor encontrou valor de 3,7 e quando o modelo foi linearizado, o quociente encontrado foi de 2,5.

4. CONCLUSÃO

Considerando-se os resultados encontrados no presente estudo, pode-se concluir que:

A distribuição diamétrica da floresta como um todo apresentou distribuição decrescente, típica de florestas densas. A Função de Meyer Tipo I, na forma linear, apresentou as melhores estimativas, conforme indicam o alto coeficiente de determinação ajustado, baixo índice de Furnival em porcentagem e melhor distribuição gráfica de resíduos. Já a Função de Meyer Tipo II linearizada, não foi aderente aos dados pelo teste de Kolmogorov-Smirnov e subestimou a frequência por unidade de área, nas classes de diâmetro avaliadas.

De acordo com os resultados de ajuste e precisão das diferentes funções de Meyer e dos Quocientes de De Liocourt avaliados, este fragmento de Floresta Ombrófila Densa apresenta distribuição diamétrica muito próxima a uma distribuição diamétrica balanceada, a qual obedece a uma progressão geométrica de razão constante igual a 1,68 ($q = 1,68$).

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem:

- Programa de pós-graduação em Engenharia Florestal da UFPR;
- Programa de Reestruturação das Universidades Federais – REUNI;
- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES;
- Departamento Florestal do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI;
- Faculdade de Tecnologia da Indústria – Sistema FIEP.

6. REFERÊNCIAS

ALVES JÚNIOR, F. T., FERREIRA, R. L. C.; SILVA, J. A. A.; MARANGON, L. C.; COSTA JÚNIOR, R. F. Estrutura diamétrica de um fragmento de Floresta Atlântica em matriz de cana-de-açúcar, Catende, Pernambuco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 3, p. 328-333, 2009.

ASSMANN, E. **The principles of forest yield study**: Studies in the organic production, structure, increment and yield of forest stands. Oxford: Pergamon Press, 1970. 506 p.

AUSTREGÉSILO, S. L.; FERREIRA, R. L. C.; SILVA, J. A. A.; SOUZA, A. L.; MEUNIER, I. M. J.; SANTOS, E. S. Comparação de métodos de prognose da estrutura diamétrica de uma Floresta Estacional Semidecidual secundária. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 227-232, 2004.

BARTOSZECK, A. C. de P. e S.; MACHADO, S. do A.; FIGUEIREDO FILHO, A.; OLIVEIRA, E. B. A distribuição diamétrica para bracatingais em diferentes idades, sítios e densidades na região metropolitana de Curitiba. **Floresta**, Curitiba, v. 34, n. 3, p. 305-323, 2004.

CAMPOS, J. C. C.; RIBEIRO, J. C.; COUTO, L. Emprego da distribuição diamétrica na determinação da intensidade de corte em matas naturais submetidas ao sistema seleção. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 7, n. 2, p.110-122, 1983.

DE LIOCOURT, F. **De l'aménagement des sapinières**. Besançon: Société forestière de Franche-Comté et Belfort, 1898. p.396-409. (Bulletin trimestriel).

DELLA-BIANCA, L.; BECK, D. E. Selection management in Southern Appalachian Hardwoods. **Southern Journal of Applied Forestry**, Bethesda, v. 9, n. 3, p.191-196, 1985.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1998. 706 p.

FELFILI, J. M.; SILVA JUNIOR, M. C.; NOGUEIRA, P. E. Levantamento da vegetação arbórea na região de Nova Xavantina, MT. **Boletim do Herbário Ezechias Paulo Heringer**, Brasília, n. 3, p. 63-81, 1998.

FURNIVAL, G. M. An index for comparing equations used in constructing volume tables. **Forest Science**, Bethesda, v. 7, n. 4, p. 337-341, 1961.

GAMA, J. R. V.; BENTES-GAMA, M. M.; SCOLFORO, J. R. S. Manejo sustentado para floresta de várzea na Amazônia Oriental. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 5, p. 719-729, 2005.

GRAZ, F. P. **Structure and diversity of the dry woodland savanna of northern Namibia**. 2004. 178 f. Tese (Doutorado) – Georg August-Universität, Göttingen, 2004.

LEAK, W. B. An expression of diameter distribution for unbalanced, uneven-aged stands and forests. **Forest Science**, Bethesda, v. 10 n. 1, p. 39-50, 1964.

MACHADO, E. L. M; OLIVEIRA-FILHO, A. T.; CARVALHO, W. A. C.; SOUZA, J. S.; BORÉM, R. A. T.; BOTEZELLI, L. Análise comparativa da estrutura e flora do compartimento arbóreo-arbustivo de um remanescente florestal na fazenda Beira Lago, Lavras, MG. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 499-516, 2004.

MACHADO, S. do A.; AUGUSTYNCZIK, A. L. D.; NASCIMENTO, R. G. M.; TÊO, S. J.; MIGUEL, E. P.; FIGURA, M. A.; SILVA, L. C. R. da. Funções de distribuição diamétrica em um fragmento de Floresta Ombrófila Mista. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 39, n. 8, p. 2428-2434, 2009.

MACHADO, S. do A.; BARTOSZECK, A. C. de P. e S.; OLIVEIRA, E. B. Estudo da estrutura diamétrica para *Araucaria angustifolia* em florestas naturais nos estados da região sul do Brasil. **Floresta**, v. 26, n. 1/2, p. 59-70, 1996.

MACHADO, S. do A.; SANTOS, A. A. P. do; NASCIMENTO, R. G. M. do; AUGUSTYNCZIK, A. L. D.; ZAMIN, N. T. Modelagem da distribuição diamétrica de quatro espécies de *Lauraceae* em um fragmento de Floresta Ombrófila Mista. **Revista Ciências Exatas e Naturais**. Guarapuava, v. 12, n 1, p.91-105, 2010.

MARTINS, F. R. **Estrutura de uma floresta mesófila**. Campinas: Unicamp, 1991. 245 p.

MEYER, H. A. Structure, growth, and drain in balanced uneven-aged forests. **Journal of Forestry**, Bethesda, v. 50, n. 2, p. 85-92, 1952.

- MEYER, H. A.; RECKNAGEL, A. B.; STEVENSON, D. D.; BARTOO, R. A. **Forest management**. 2 ed. New York: The Ronald Press Company, 1961. 282 p.
- NUNES, Y. R. F.; MENDONÇA, A. V. R.; BOTEZELLI, L.; MACHADO, E. L. M.; OLIVEIRA-FILHO, A. T. de. Variações da fisionomia, diversidade e composição de guildas da comunidade arbórea em um fragmento de Floresta Semidecidual em Lavras, MG. **Acta Botânica Brasílica**, Brasília, v. 17, n. 2, p. 213-229, 2003.
- ORELLANA, E. **Funções densidade de probabilidade no ajuste da distribuição diamétrica de um fragmento de Floresta Ombrófila Mista**. 2009. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati, 2009.
- PAULA, A.; SILVA, A. F.; MARCO JÚNIOR, P.; SANTOS, F. A. M.; SOUZA, A. L. Sucessão ecológica da vegetação arbórea em uma floresta estacional semidecidual, Viçosa, MG, Brasil. **Acta Botânica Brasílica**, Brasília, v. 18, n. 3, p. 407-423, 2004.
- SCHAAF, L. B.; FIGUEIREDO FILHO, A.; GALVÃO, F.; SANQUETTA, C. R. Alteração da estrutura diamétrica de uma Floresta Ombrófila Mista no período entre 1979 e 2000. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 30, n. 2, p. 283-295, 2006.
- SCOLFORO, J. R. S.; SILVA, S. T. O conceito de “Floresta Balanceada de Meyer” como opção para intervenção em cerrado *Sensu Strictu*. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 7., CONGRESSO FLORESTAL PAN-AMERICANO, 1., 1993, Curitiba. **Anais...** Curitiba: SBS, 1993. v. 1, p. 378-381.
- SCOLFORO, J. R. S.; OLIVEIRA, A. D. S.; SILVA, S. T. O manejo da vegetação nativa através de corte seletivo. In: Curso de Manejo Florestal Sustentável, Curitiba. Tópicos de manejo florestal sustentável, 1. 1997. Colombo: EMBRAPA-CNPq, 1997. 253 p.
- SILVA, J. A. Função Beta aplicada na distribuição de frequência de CAP's das principais espécies florestais do Rio Grande do Sul. **Ciência e Natura**, Santa Maria, n. 6, p. 91-100, 1984.
- SIMINSKI, A.; MANTOVANI, M.; REIS, M. S.; FANTINI, A. C. Sucessão florestal secundária no município de São Pedro de Alcântara, litoral de Santa Catarina: Estrutura e diversidade. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 14, n. 1, p. 21-33, 2004.
- SOUZA, D. R.; SOUZA, A. L. Emprego do método BDq de seleção após a exploração florestal em floresta ombrófila densa de terra firme, Amazônia Oriental. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 4, p. 617-625, 2005.
- SOUZA, D. R.; SOUZA, A. L.; LEITE, H. G.; YARED, J. A. G. Análise estrutural em Floresta Ombrófila Densa de Terra Firme não explorada, Amazônia Oriental. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 30, n. 1, p. 75-87, 2006.
- STERBA, H. Equilibrium curves and growth models to deal with forests in transition to uneven-aged structure – application in two sample stands. **Silva Fennica**, Vantaa, v. 4, n. 38, p. 413-423, 2004.
- VALE, T. R. Forest changes in the Warner Mountains, California. **Annals of the Association of American Geographers**, Washington DC, v. 67, n. 1, p. 28-45, 1977.

MONITORAMENTO BACTERIOLÓGICO DA FOSSA SÉPTICA BIODIGESTORA DA CIDADE DE MARIALVA/ PR

Rosa Maria Ribeiro¹, Marceluci Oliveira Alves², João Olavo Almeida Prado de Oliveira³, Márcia Aparecida Andreazzi⁴, José Maurício Gonçalves dos Santos⁵ e Natália Cavalini Paganini⁶

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, Recursos Energéticos e Sustentabilidade

RESUMO

Embora se tenha aumentado o investimento em saneamento básico no país, a maior parte dos dejetos das residências, seja em áreas urbanas ou rurais, ainda é lançada em rios, córregos e até no solo, comprometendo a qualidade do abastecimento de água, abrangente a toda uma população. Uma solução simples, dentre as opções de tratamento de dejetos orgânicos, é o processo de degradação anaeróbica da matéria orgânica, via fossa biodigestora. Este trabalho teve por objetivo coletar e analisar amostras de esgoto, antes e após o processamento em fossa séptica biodigestora no município de Marialva/PR. As análises incluíram a quantificação de coliformes totais e da bactéria *E. coli*, além dos índices de DQO, DBO e O_2 . Os resultados das análises evidenciaram a eficiência da fossa biodigestora, em termos de controle bacteriológico, pois a bactéria *E. coli*, os coliformes totais, DQO e DBO foram minimizados, os odores, eliminados e os valores de O_2 foram incrementados, melhorando a qualidade do resíduo final. O resíduo gerado pela fossa biodigestora se apresenta como matéria-prima eficiente na formulação e fermentação da compostagem com os resíduos sólidos urbanos do município, resultando na formação de adubo orgânico, isento de patógenos. O uso associado entre a fossa biodigestora e a compostagem promove um meio ambiente saudável à população.

Palavras-chave: Controle Bacteriológico, Dejetos orgânicos, Fossa biodigestora

- 1 Doutora em Engenharia Química e professora do Curso de Engenharia Ambiental e do Mestrado em Tecnologias Limpas do Centro Universitário de Maringá - UniCesumar e-mail: rosa.ribeiro@unicesumar.edu.br
- 2 Acadêmica do curso de Engenharia Ambiental do Centro Universitário de Maringá- UniCesumar e-mail: marcelucioliveira@hotmail.com
- 3 Mestre em Engenharia Agrônômica e Professor do Curso de Engenharia Ambiental do Centro Universitário de Maringá - UniCesumar e-mail: joaoolavo1@hotmail.com
- 4 Doutora em Zootecnia e professora do curso de Medicina Veterinária e do Mestrado em Tecnologias Limpas do Centro Universitário de Maringá - UniCesumar e-mail: marcia.andreazzi@unicesumar.edu.br
- 5 Doutor em Zootecnia e professor do curso de Medicina Veterinária e do Mestrado em Tecnologias Limpas do Centro Universitário de Maringá - UniCesumar e-mail: jose.santos@unicesumar.edu.br
- 6 Acadêmica do curso de Engenharia Ambiental do Centro Universitário de Maringá- UniCesumar e-mail: natalia_cavalini@hotmail.com

ABSTRACT

Although the investment in basic sanitation has been increased in the country, most of the dejections of the residences, whether in urban or rural areas, is still thrown into rivers, streams and even on the ground, undermining the quality of water supply, comprehensive to a whole population. A simple solution, among the treatment options of waste, is the process of anaerobic degradation of organic matter, by way of aseptic tank. This study aimed to collect and analyze samples of sewage, before and after processing in septic tank in the municipality of Marialva/PR. The analyses included the quantification of total coliforms and bacteria *E.coli*, in addition to the rates of COD, BOD and O₂. The results of the analyses showed the efficiency of septic tank as bacteriological sanitation because the bacterium *E.coli*, total coli forms, COD and BOD were minimized; odors were eliminated and dissolved oxygen values were increased, improving the quality of final waste. The waste generated after the biodegradation into the aseptic tank can be used as a raw material in the formulation and fermentation of composting solid waste, resulting in the formation of organic fertilizer, pathogen free. The associated usage between the aseptic tank and the composting promotes a healthy environment to the population.

Keywords : Bacteriological control, organic manure, septic tank.

1. INTRODUÇÃO

À medida que a sociedade moderna desfruta dos bens advindos do progresso tecnológico, a água, o bem maior da sobrevivência de qualquer forma de vida tem sido, de maneira inconsequente, degradada pelo homem. Uma das consequências dessa agressão é a contaminação de mananciais superficiais e subterrâneos, via dejetos, tanto na área rural como urbana.

Segundo o IBGE (2012), o serviço de esgoto sanitário é o tipo de saneamento básico com menor cobertura nos municípios brasileiros, embora tenha crescido. No Brasil, 69,4% dos domicílios são atendidos por rede geral de esgoto.

Na zona rural, o cenário também é crítico, pois os dejetos provenientes dos animais e dos humanos impactam o meio ambiente, pois entram em autofermentação e lançam na atmosfera composto gasosos, dentre os quais, o gás metano, um dos que colaboram para o efeito estufa. Esses dejetos também podem contaminar o solo e os mananciais, devido à infiltração no lençol freático nas estações chuvosas, além do odor desagradável que os dejetos exalam e a proliferação de vetores transmissores de doenças. Também, um dos principais impactos causados pelo uso inadequado dos dejetos é a contaminação de cursos de água, que ocorre em razão da disposição imprópria dos dejetos em rios, córregos ou lagos, e também pelo escoamento superficial em pastagens e lavouras adubadas com esses dejetos (BARBOSA e LANGER, 2011).

As doenças mais comuns que podem ser transmitidas pela água contaminada são a febre tifoide, disenteria, hepatite, cólera, diarreia, leptospirose e giardíase. 75% das internações hospitalares no Brasil estão relacionadas à falta de saneamento básico (EMBRAPA, 2010).

Segundo Barbosa e Langer (2011), o tratamento adequado desses dejetos trará uma série de benefícios ambientais, redução de gases de efeito estufa, ganhos com a utilização do biofertilizante nas lavouras e pastagens e também não ficam disponíveis à criação e proliferação

de insetos e roedores; o que acontece com as lagoas anaeróbicas abertas, reduzindo, portanto, a proliferação de insetos, os maiores agentes causadores de doenças para as pessoas que moram nas propriedades.

Atualmente, estudos buscam alternativas limpas e sustentáveis que ajudem a mudar este cenário; uma das alternativas é o biodigestor que usa matérias de natureza orgânica, tanto animal como vegetal, para a geração de biogás e/ou biofertilizante (JUNIOR, 2006).

Um Biodigestor é um equipamento essencialmente simples, cuja função é promover a degradação de matéria orgânica, transformando-a em biogás e biofertilizante (BARREIRA, 2011). Igualmente, é o saneamento advindo das fossas sépticas biodigestoras, onde a tecnologia utilizada é semelhante àquela empregada nos biodigestores, porém o objetivo principal não é a produção de biogás ou biofertilizante, mas sim promover a assepsia, ao remanejar a matéria orgânica de banheiros e/ou de pequenas criações para uma fossa séptica, para que a mesma seja biodegradada anaerobicamente e promova uma assepsia local. Além disso, o líquido já biodegradado, com baixa gama de germes patogênicos, pode ser usado como adubo ou ser inserido em compostagem para posterior uso na adubação (EMBRAPA, 2010).

Assim, o objetivo deste trabalho foi analisar as concentrações de coliformes totais e da bactéria *E coli*, além dos índices de DQO, DBO e O₂ de amostras de esgoto coletadas antes e após o tratamento em uma fossa séptica biodigestora em atividade no Setor de Saneamento e de Tratamento de Esgoto de Marialva/ Pr.

A eficiência do líquido gerado na biodegração anaeróbica na fossa biodigestora e, posteriormente, inserido na formulação e fermentação da compostagem dos resíduos sólidos urbanos do município também foi avaliada.

2. METODOLOGIA

Este projeto foi realizado no Setor de Saneamento e de Tratamento de Esgoto, no Município Marialva/ PR (Figura 1), no período de maio a julho de 2014. A metodologia empregada consistiu de coletas de duas amostras de esgoto antes e após o tratamento na fossa séptica biodigestora, a qual é composta por 3 caixas (Figura 2).

Os pontos de amostragem foram na entrada da primeira caixa e na saída da terceira caixa.

No momento da coleta, esperou-se o material ficar estabilizado e foram usados recipientes previamente esterilizados.

As amostras líquidas coletadas foram enviadas para que fossem analisadas para o Consórcio intermunicipal de Saneamento Ambiental do Paraná – CISMAE- Centro de Referência de Saneamento do Paraná. Laboratório: Rua pioneiro Miguel Jordão Martinez, 677 – Pq. Industrial Mario Bulhões da Fonseca - Maringá/PR .CEP: 87065-660. Fone/Fax: (44) 3225-0956 e (44) 9800-1514.

Site www.cismae.com.br - E-mail: fichalab@gmail.com.

As amostras da compostagem feita com o líquido biodegradado foram enviadas ao Instituto Agrônomo - Centro de P&D de Solos e Recursos Ambientais- Microbiologia do Solo. Endereço: Av. Barão de Itapura, 1481 13020-902 Campinas, SP Fone /Fax (19) 2137-0712. Local onde as análises da compostagem foram realizadas.

FIGURA 1- FOTO DO INÍCIO DA CONSTRUÇÃO DO SETOR DE SANEAMENTO E DE TRATAMENTO DE ESGOTOS, NO MUNICÍPIO DE MARIALVA/PR.



FONTE: ARQUIVO DOS AUTORES (2014).

FIGURA 2- FOTO DA FOSSA BIODIGESTORA NO CTC - CENTRO DE TRIAGEM E COMPOSTAGEM, SITUADO NA CIDADE DE MARIALVA/ PR.



FONTE: ARQUIVO DOS AUTORES (2014).

3. DESENVOLVIMENTO

A Organização das Nações Unidas (ONU, 2013) encomendou uma pesquisa que revelou existirem mais pessoas no mundo com acesso a um celular do que a um banheiro. Dos 7 bilhões de pessoas no mundo, quase 6 bilhões usam celular. Por outro lado, somente 4,5 bilhões de pessoas têm um banheiro à disposição e, 1,1 bilhão de pessoas defecam em lugares abertos.

A situação é mais crítica quando são analisados dados de esgotamento sanitário: apenas 5,7% dos domicílios estão ligados à rede de coleta de esgoto e 20,3% utilizam a fossa séptica como solução para o tratamento dos dejetos. Os demais domicílios (74%) depositam os dejetos em “fossas rudimentares”, lançam em cursos d’água ou diretamente no solo a céu aberto (IBGE/PNAD, 2009).

Essas fossas rudimentares ou fossas negras são as principais responsáveis pela contaminação das águas subterrâneas que abastecem os poços caipiras ou poços cacimbas. A

água contaminada por falta de saneamento pode gerar uma série de doenças no ser humano, inclusive, causar a morte. Neste sentido, é fácil entender o tamanho do problema em que 75% das internações hospitalares no Brasil estão relacionadas à falta de saneamento básico (EMBRAPA, 2010).

O esgoto gerado nas residências geralmente é depositado em uma fossa, que consiste de uma simples escavação feita no solo, sem nenhum revestimento interno de suas paredes, o que permite infiltrações no solo. E, no seu interior, ocorrem reações na matéria orgânica presente nas fezes, em virtude da intensa atividade microbiana, com altas concentrações de coliformes fecais e da bactéria *E.coli* (*Escherichia coli*). O líquido resultante é conhecido como chorume e se infiltra nas paredes da fossa e percola através do solo podendo atingir e contaminar as águas subterrâneas (SILVA, 2007). Para contornar esse tipo de problema, a fossa séptica é uma opção viável, principalmente para pequenas comunidades, pelo fato de haver paredes de contenção, impedindo as infiltrações. E conforme Cazarré (2008), uma das tecnologias viáveis é a construção de biodigestores anaeróbicos cobertos, o que promoverá uma biodegradação anaeróbica da matéria orgânica.

A fossa séptica biodigestora existe há um século e tem o papel de modificar a qualidade de vida de milhares de famílias que vivem na área rural do País. É uma solução que foi desenvolvida pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), na unidade de Instrumentação Agropecuária, no município de São Carlos/ SP. Esta fossa consiste de um tanque com paredes verticais de alvenaria revestida ou em concreto, apoiadas sobre uma laje de concreto simples, provido de uma cobertura de lajotas removíveis e tendo uma ou duas câmaras; pode ser cilíndrica, construída com anéis pré-moldados de concreto ou alvenaria de tijolos, ou prismática retangular (COUTO, 2010).

Segundo a Embrapa (2010), a primeira instalação de Fossa Séptica Biodigestora no Brasil foi em 2001 na Fazendinha Belo Horizonte, em Jaboticabal, interior do Estado de São Paulo. O emprego do biofertilizante líquido se mostrou eficiente em plantações de macadâmia e graviola. E rendeu uma economia de quase R\$ 3.000 por mês, em economia de gastos com adubos químicos para o proprietário do imóvel.

No ano de 2003, a experiência da fossa séptica ganhou mais divulgação e reconhecimento ao conquistar o Prêmio Fundação Banco do Brasil de Tecnologia Social. Essa tecnologia social atende também ao 8º desafio do milênio, que é “Todo mundo trabalhando pelo desenvolvimento”. A EMBRAPA (2010) menciona que calcula ter já atendido 5.000 famílias em vários pontos do País com a implementação de fossa séptica biodigestor.

O Governo Municipal de Marialva, para atender as determinações da Lei que Regulamenta a Política Nacional de Resíduos Sólidos, demonstrou compromisso com a sustentabilidade e responsabilidade ambiental ao construir o Centro de Triagem e Compostagem (CTC) de Resíduos Sólidos Urbanos, junto ao Aterro Sanitário. Marialva encontra-se entre a latitude 23°20' a 23°40' Sul e longitude 51°25' a 51°50' Oeste, a altitude é de 602 metros acima do nível do mar, com população total de 31.391 habitantes, sendo 22.113 habitantes residentes na zona urbana e 6.589 na zona rural.

O Centro de Triagem e Compostagem (CTC) de Resíduos Sólidos Urbanos conta com 900m² de área construída, compreendendo o setor administrativo, refeitório, sanitários, baias de compostagem e o barracão de triagem. As edificações têm apelo voltado à preservação ambiental; exemplificando: a cobertura das edificações com telhas ecológicas e a construção de uma fossa séptica biodigestora.

A construção da fossa séptica começou pela escavação de um buraco com fundo compactado e com um desnível de 3%. O sistema foi montado conforme recomendação da

Embrapa (2010); conta com três câmaras em série, cuja principal característica é a entrada do afluyente localizada na parte superior dos quatro compartimentos. Utilizou-se de 3 caixas de fibra dotadas de tampas para tornar o meio anaeróbio, sendo alimentados pela tubulação diretamente dos vasos sanitários.

O primeiro compartimento, que recebe a alimentação, tem como objetivo reter a maior parcela possível de sólidos, promover a digestão anaeróbica parcial dos sólidos sedimentáveis e promover uma redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) solúvel. O material orgânico retido no fundo sofre uma decomposição facultativa e anaeróbia, sendo convertido em compostos mais estáveis como CO_2 , CH_4 e H_2S .

Embora o H_2S seja produzido nos tanques sépticos, problemas de odor não são usualmente observados, uma vez que este combina-se com metais acumulados no lodo, vindo a formar sulfetos metálicos insolúveis (PESTANA e GANGHES, 2005).

O esgoto doméstico do primeiro compartimento passa para o segundo por meio de tubulação de PVC, entrando na parte superior da caixa. Todas as unidades da fossa foram instaladas em caixas de fibra de 5.000 litros, cujo abastecimento e escoamento seguem o método de entrada e saída pela parte superior de cada módulo. O período médio para enchimento das três caixas é de 90 dias (30 dias para cada caixa).

Já na primeira caixa, como nas demais, o esgoto sofre uma digestão anaeróbica, que é um processo biológico natural, no qual populações bacterianas interagem estritamente para promover a fermentação estável e autorregulada da matéria orgânica, sem a presença do oxigênio; este é o motivo de as caixas serem fechadas. O esgoto doméstico tem características biológicas e constituem parte essencial para um controle efetivo no tratamento anaeróbico do esgoto.

Sperling (2005) caracterizou as bactérias como organismos unicelulares, que se apresentam em várias formas e tamanhos e que são os principais responsáveis pela conversão da matéria orgânica em gás metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

O baixo custo de implantação, pequena área requerida e o saneamento ambiental constituem vantagens essenciais de uma fossa séptica biodigestora. De acordo com Chernicharo (1997), as principais vantagens de um sistema anaeróbico, são baixa produção de sólidos, de consumo de energia, de demanda de área, de custo de implantação, de consumo de nutrientes, além de elevada tolerância de cargas orgânicas, possibilidade de preservação da biomassa, aplicação tanto em pequena como em grande escala, além da produção de metano, um gás combustível de elevado teor calorífico.

De acordo com a Embrapa (2010), o adubo orgânico obtido na terceira caixa da Fossa Séptica Biodigestora poderá ser utilizado na adubação do solo de pastagens, de culturas frutíferas e outras de ciclo longo, como canaviais e paineiras. Pode-se potencializar sua utilização, se for empregado para enriquecer materiais orgânicos palhosos, com elevadas concentrações de carbono. É um líquido rico em nutrientes. Esse biofertilizante deve ser usado para melhorar a fertilidade de solos pobres. E é essa a destinação final do adubo orgânico obtido na terceira caixa da fossa séptica biodigestora no Centro de Triagem e Compostagem (CTC) de Marialva/PR. Ou seja, é realizada uma compostagem com o líquido da última caixa juntamente com o material orgânico existente nesse CTC.

E para se avaliar a composição desse material final, amostras foram retiradas da primeira e da última caixa da fossa biodigestora (adubo orgânico). Foram avaliadas em termos bacteriológicos (Coliformes totais e *E.coli*) para verificar a diminuição das bactérias que estavam naturalmente presentes quando do início do processo anaeróbico, pelo fato de ser um material provindo de banheiros do CTC.

Também O_2 (Oxigênio Dissolvido), DQO (Demanda química de Oxigênio) e DBO (Demanda Biológica de Oxigênio) foram avaliados, uma vez que comprovam a existência ou não de matéria orgânica não degradada; ou seja, a eficiência da degradação anaeróbica.

E como esse líquido é usado para compostagens com material orgânico, a compostagem orgânica final foi avaliada, em termos de Coliformes Termotolerantes Totais, Salmonella e Coliformes Termotolerantes Totais e ovos viáveis de helmintos para se avaliar a sanidade da compostagem.

Os resultados do monitoramento bacteriológico do adubo orgânico (líquido da terceira caixa) estão disponibilizados na Tabela 1. Os dados mostraram uma redução de mais de 90%, tanto de coliformes totais como da bactéria *E.coli*.

Dessa maneira, esse líquido, como atestam estudos da Embrapa (2010), é rico em nutrientes, como cálcio, magnésio, fósforo, enxofre, potássio e, principalmente, nitrogênio, sendo assim uma opção certa para a compostagem orgânica.

TABELA 1. CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE COLIFORMES TOTAIS E DE *E. COLI* DO EFLUENTE ANTES E APÓS A DEGRADAÇÃO EM FOSSA BIODIGESTORA.

Parâmetros	Entrada	Saída
Coliformes totais UFC/mL	$5,2 \times 10^8$	$4,2 \times 10^6$
<i>E. Coli</i> UFC/ML	4×10^7	$3,9 \times 10^5$

FONTE: XXX.

Outros estudos também comprovam a eficiência da degradação anaeróbica em biodigestores de material orgânico.

Trabalhando com chorume (líquido da fermentação orgânica), Claretto (1997) obteve no tratamento índices de remoção de DQO nunca inferiores a 75%, chegando até 98%. Neste trabalho, para Claretto foi possível observar que a maior parte da remoção de DBO, DQO e sólidos totais foi realizada pela primeira câmara do reator.

Valentim (1999) propôs uma adaptação da configuração atual do tanque séptico de câmaras em série utilizando o conceito do RAC (Reator Anaeróbio Compartmentado). O referido autor obteve uma remoção média de DQO de 61%, operando com um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 16 horas, que é um tempo bem reduzido.

O Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) é o tempo necessário para a mistura ser digerida no digestor, o que ocorre quando a produção de gás é máxima; é importante quando se objetiva produção do biogás no processo de biodigestão anaeróbia. É determinado, num processo contínuo, pela relação entre volume do digestor e o volume diário de carga introduzida, isto é, de matéria orgânica adicionada (MAGALHÃES, 1986).

Kunz, Perdomo e Oliveira (2004), em estudos, afirmam ainda que no sistema de tratamento com biodigestores obtiveram uma redução média de 80% da carga orgânica.

E os resultados do monitoramento adubo orgânico (líquido da terceira caixa), em termos de O_2 (oxigênio dissolvido), DQO (Demanda Química Oxigênio) e DBO (Demanda Biológica de Oxigênio) estão disponibilizados na Tabela 2.

TABELA 2. VALORES MÉDIOS DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO, DQO E DBO ANTES E APÓS O TRATAMENTO EM FOSSA BIODIGESTORA.

Parâmetros	Entrada	Saída
- O ₂ (mg/L)	0,24	245
DQO (mgO ₂ /L)	532	244
DBO (mg O ₂ /L)	270	61,9

FONTE: XXX

O oxigênio dissolvido, cuja presença denota vida, passou a ser um agente importante, pois no efluente in natura praticamente era nula a presença do oxigênio, devido a alta taxa de carga orgânica que consome o oxigênio. Após o tratamento, aumentou em torno de mil vezes a sua concentração. Essa alta concentração de oxigênio mostra que o mesmo deixou de ser consumido pela matéria orgânica, ou seja, grande parte da carga orgânica nociva foi degradada no tratamento da fossa séptica biodigestora. Da mesma maneira, os parâmetros de DQO e DBO, que confirmam a biodegradação da matéria orgânica.

Assim, juntamente com as reduções de Coliformes Totais e da bactéria *E. coli*, os resultados de O₂ dissolvido, DQO e DBO proporcionam ao biofertilizante ser agregado à matéria orgânica em compostagem, como comumente ocorre do aterro municipal de Marialva. Posteriormente, o composto é usado como adubo orgânico, o que tem incrementado a produção agrícola.

A Tabela 3 mostra o controle dos parâmetros microbiológicos da compostagem.

Pode-se observar, pelos resultados, que o composto está praticamente isento de agentes patogênicos nocivos, o que mostra que o efluente biodegradado, que foi usado na composição da compostagem, não comprometeu a qualidade do composto orgânico formado.

Desta forma, os agentes nocivos que estavam presentes nos dejetos foram eliminados na degradação anaeróbica e, ao final, o material pode ser usado para incremento na compostagem sem o risco à saúde. Cabe ressaltar que os ovos viáveis de helmintos que aparecem na análise do composto não provem do esgoto degradado, uma vez que eles não estavam presentes lá, mas sim, dos outros componentes agregados para formar o composto orgânico.

TABELA 3. RESULTADOS ANALÍTICOS DO COMPOSTO ORGÂNICO EM TERMOS DE COLIFORMES TERMOTOLERANTE, SALMONELA E OVOS VIÁVEIS DE HELMITOS.

Parâmetros	Resultados
Coliformes Termotolerantes Totais NMP/ g	0
<i>Salmonella sp.</i> NMP/10 g	Ausente
Ovos viáveis de helmintos Ovos/4g de ST	0,13

FONTE: XXX

Pesquisa realizada pela Ecoideia – Cooperativa de Serviços e Ideias Ambientais, no assentamento em Cristalina, Goiás, aponta que o biofertilizante produzido pelas Fossas Sépticas Biodigestoras gerou “acréscimo de renda” de 75% das famílias beneficiadas devido ao uso do adubo. Nesse assentamento, 51% das famílias assentadas utilizam o biofertilizante no solo de pomares e 52% o empregam em hortaliças. Segundo relatório da Ecoideia, o biofertilizante apresentou essas vantagens quando aplicado nos pomares do assentamento Che Guevara que “exibem claramente aumento de produtividade e de vigor das plantas” (EMBRAPA. 2010).

Assim, verifica-se que os dados confirmam que o emprego de fossas biodigestoras assépticas são de grande valia para o saneamento ambiental, uma vez que permite uma grande redução da carga orgânica, fazendo uma assepsia no meio ambiente e agregando valor de qualidade de vida.

4. CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos, conclui-se que a utilização de fossa séptica biodigestora reduziu as concentrações de coliformes totais, *E.coli*, e as quantidades de DQO e DBO, e também aumentou os níveis de oxigênio dissolvido no material.

A compostagem, feita com o adubo líquido, já biodegradado, agrega valor, já que está isento de patógenos e é rico em nutrientes. Estes dados evidenciam as vantagens de seu uso promovendo um ambiente saudável, livre de odores e de vetores transmissores de doenças.

5. AGRADECIMENTOS

Ao município de Marialva/PR, por ter permitido a coleta de dados para o presente estudo.

REFERÊNCIAS

- BARBOSA, G., LANGER, M. Uso de biodigestores em propriedades rurais: uma alternativa à sustentabilidade ambiental. **Unoesc & Ciência – ACSA**, Joaçaba, v. 2, n. 1, p. 87-96, jan./jun. 2011
- BARREIRA, Paulo. **Biodigestores: energia, fertilidade e saneamento para zona rural**. São Paulo: Ícone, 2011.
- BRASIL. EMBRAPA, Folder, **Fossa Séptica Biodigestora**. São Carlos/SP, 2004.
- BRASIL. EMBRAPA, **Tecnologia Social - Fossa Séptica Biodigestora**. Saúde e Renda no Campo. Brasília: Fundação Banco do Brasil, 2010. Disponível em: <[www.fbb.org.br/data/files/BD/A2/39/CB/4205A31009818793BD983EA8/Cartilha Fossas Septicas Biodigestoras.pdf](http://www.fbb.org.br/data/files/BD/A2/39/CB/4205A31009818793BD983EA8/Cartilha_Fossas_Septicas_Biodigestoras.pdf)>. Acesso em 15 de agosto de 2014.
- CAZARRÉ, Marcus. **Os dejetos de suínos no Oeste Catarinense**. 2008. Disponível em: <<http://www.hwshost.com.br/Wsk24/Artigos/artigo10.pdf>>. Acesso em: 25 julho. 2014.
- CHERNICHARO, C. A. de L. **Princípios do Tratamento Biológico de águas Residuárias: Reatores Anaeróbios**. 2.ed. Belo Horizonte: UFMG, 1997.
- CLARETO, C. R. **Tratamento biológico de líquidos percolados gerados em aterros sanitários utilizando reator anaeróbio compartimentado**, São Carlos. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1997.
- COUTO, J.L.V. 2010, **Sistemas de esgotos**. Disponível em: <<http://www.ufrrj.br/institutos/it/de/acidentes/esg3.htm>>. Acesso em agosto de 2014.
- IBGE/ PNAD. **Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/trabalhoerendimento/pnad2009/pnad_sintese_2009.pdf>. Acesso em 24/03/2014.

IBGE 2012 – Tabela 2.15 - **Domicílios particulares permanentes urbanos, total e proporção dos domicílios com acesso simultâneo aos serviços de saneamento, por classes de rendimento médio mensal domiciliar per capita, segundo as Grandes Regiões, 2011.** Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Indicadores_Sociais/Sintese_de_Indicadores_Sociais_2012/pdf/familias_domicilios_pdf>. Acesso em 18/02/2013.

KUNZ, A.; PERDOMO, C. C.; OLIVEIRA, P. A. V. **Biodigestores: avanços e retrocessos.** 2004. Disponível em: <http://www.cnpsa.embrapa.br/artigos/2004>. Acesso em: 25 julho 2014.

JUNIOR, L; Souza, C de F; SARAIVA LOPES, J. D. **Construção e Operação de Biodigestores.** Centro de Produções Técnicas (MG). Viçosa-MG, CPT, 2006. 158 p.

MAGALHÃES, A. P. T. **Biogás: um projeto de saneamento urbano.** São Paulo: Nobel, 1986. 120 p.

ONU, RIO+20. **Fatos sobre Água e Saneamento.** Produzido pelo Departamento de Informação Pública das Nações Unidas, junho de 2012. Disponível em: <http://www.onu.org.br/rio20/agua.pdf>. Acesso em 23/03/2014.

PESTANA, M. e GANGHIS, D. Apostila: **Tratamento de Efluentes**, 2005. Disponível em www.ifba.edu.br. Acesso em agosto de 2014.

SILVA, W. T. L. da. **Eficiência do processo de biodigestão em Fossa Séptica Biodigestora: inoculação com esterco de ovino.** São Carlos: Embrapa, 2007.

SPERLING, M. V. **Princípios do Tratamento Biológico de águas Residuárias:** Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

VALENTIM, M.A.A. **Uso de leitos cultivados no tratamento de efluente de tanque séptico modificado.** 1999. 119 f. Dissertação (Mestrado em Água e Solo) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas: UEC- Universidade Estadual de Campinas, 1999.

COMBINAÇÃO DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/FILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO VISANDO A REDUÇÃO DA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS UTILIZANDO O COAGULANTE MORINGA OLEIFERA LAM

Tássia Rhuna Tonial dos Santos¹, Marcela Fernandes da Silva², Murilo Barbosa de Andrade³, Maicon Ramon Bueno⁴, Flávia Arakawa⁵, Letícia Nishi⁶, Marcelo Fernandes Vieira⁷, Rosângela Bergamasco⁸

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

Este estudo propõe avaliar a eficiência do processo de coagulação/floculação utilizando o coagulante natural *Moringa oleifera* Lam sem óleo (extraído este por etanol) (Mo (et)), seguido por um processo de filtração em carvão ativado. Para os ensaios realizados em *Jar Test*, foi utilizada água proveniente da bacia do rio Pirapó, Maringá, PR, com dosagem de 50 mg.L⁻¹,

1 Acadêmica de Pós-graduação em Engenharia Química (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, tassia_tonial@hotmail.com.br

2 Pesquisadora de Pós-doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, celafs@gmail.com

3 Acadêmico do curso de Engenharia Química, Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB), Telêmaco Borba – PR, mubandrade@hotmail.com

4 Docente do Curso de Engenharia de Produção, Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB), Telêmaco Borba – PR, mramonbueno@hotmail.com

5 Acadêmica de Pós-graduação em Engenharia Química (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, flaviasayuri@gmail.com

6 Pesquisadora de Pós-doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, leticianishi@hotmail.com

7 Docente do Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, marcelofvieira@hotmail.com

8 Docente do Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, rosangela@deq.uem.br

seguido por uma coluna de filtração contendo 150 g de carvão ativado de coco de dendê e pós-cloração. Após esses processos, amostras foram coletadas para avaliar a eficiência de remoção de cor aparente, turbidez, compostos com absorção em UV_{254nm} , diminuição da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e verificar a formação de trihalometanos totais (THMT). Foi possível constatar que o tratamento de coagulação/floculação utilizando o coagulante natural Mo (et), seguido por filtração em carvão ativado e pós-cloração, reduziu significativamente os parâmetros analisados, atendendo os limites da Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde. Assim, a Mo (et) pode se apresentar como um coagulante alternativo eficiente para o tratamento de água de abastecimento.

Palavras-chave: *Moringa oleifera* Lam, coagulação/floculação, filtração, trihalometanos.

ABSTRACT

This study aims to evaluate the efficiency of the coagulation/ flocculation process using natural coagulant *Moringa oleifera* Lam (without oil, extracted by ethanol) (Mo (et)), followed by filtration on activated charcoal. For tests performed in *Jar Test*, water from Pirapó river, Maringa, PR, with dosage of 50 mg L^{-1} , followed by a filtration column containing 150 g of activated carbon coconut palm and post- chlorination. After these procedures, samples were collected to evaluate apparent color, turbidity and compounds with UV_{254nm} absorption removal efficiency, concentration of dissolved organic carbon (DOC) decreasing and check the formation of total trihalomethanes (THMT). It was found that coagulation/flocculation treatment using natural coagulant Mo (et) followed by filtration on activated carbon and post-chlorination significantly reduced the analyzed parameters given the limits of Ordinance N° 2914/2011 of the Brazilian Ministry of Health. This way, Mo (et) may present as an efficient alternative coagulant to treat water supply.

Keywords: *Moringa oleifera* Lam, coagulation/flocculation, filtration, trihalomethanes.

1. INTRODUÇÃO

Os sistemas de abastecimento de água para consumo humano visam à garantia da potabilidade da água em todos os aspectos, de forma a eliminar os riscos de transmissão de agentes ou doenças de veiculação hídrica.

Para cumprir com eficiência esta função, é imprescindível um cuidadoso e adequado desenvolvimento de todas as fases de tratamento. Uma etapa importante no tratamento de água é a desinfecção, que tem como objetivo a destruição ou inativação da grande maioria dos organismos patogênicos, capazes de produzir doenças, ou de outros organismos indesejáveis (BRASIL 2006).

Apesar dos benefícios oriundos na desinfecção, a utilização de cloro e outros compostos tem merecido atenção da comunidade científica, devido as suas reações com a matéria orgânica natural (MON) proveniente dos mananciais superficiais, as quais podem formar subprodutos de desinfecção indesejáveis à saúde humana, como os trihalometanos, ácidos haloacéticos (HAA) e haloacetônitrilas (HAN), entre outros (NIKOLAOU et al., 2002; ZHAO et al., 2004; HONG, 2007).

Segundo WHO (2005), os compostos do grupo de trihalometanos (THM) mais frequentes em águas de abastecimento são: clorofórmio ou triclorometano (CHCl_3), bromodiclorometano (CHCl_2Br), dibromoclorometano (CHClBr_2) e bromofórmio ou tribromoetano (CHBr_3).

Devido à alta toxicidade desses compostos, e por possuírem alto potencial carcinogênico e mutagênico, os Estados Unidos da América (EUA), em 1984, estabeleceram o valor máximo permitido dos THMT em água de abastecimento público em $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, porém, atualmente, esse valor foi reduzido para $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ (USEPA, 1999; LEE et al., 2004; GOPAL et al., 2007).

Desta forma, torna-se extremamente importante o desenvolvimento de estudos visando identificar, qualificar e quantificar subprodutos resultantes da oxidação de substâncias húmicas, especialmente quando se usa o cloro como o agente oxidante/desinfetante. Seu uso nas estações de tratamento de água nas etapas de pré, inter e pós cloração indica que, sob determinadas condições, o potencial para formação de subprodutos da desinfecção é preocupante, estando constantemente acima dos limites estabelecidos pelas normas internacionais (MARMO, 2005).

Há duas vertentes para reduzir a concentração de THM na água de consumo humano, uma delas procura evitar a formação dos THM através da remoção da MON antes da desinfecção, e a outra consiste na remoção destes após a sua formação, sendo a adsorção o método mais empregado para ambas.

No presente estudo elegeu-se como melhor alternativa a remoção da MON antes da aplicação do cloro, considerando a facilidade de trabalhar com o mesmo desinfetante e os custos altos em remover os THM depois de formados.

Nas estações de tratamento de água (ETA), os coagulantes mais empregados são os inorgânicos, que são sais trivalentes de ferro e alumínio. Recentemente, esses coagulantes inorgânicos têm sido alvo de discussão, em função de haver evidências de que o Mal de Alzheimer pode estar associado ao alumínio residual presente na água destinada ao consumo humano. Além disto, o alumínio não é biodegradável, podendo ocasionar problemas de disposição e tratamento do lodo gerado (BUDD et al., 2004; KONRADT-MORAES, 2004).

Sendo assim, em vários países, inúmeras plantas e seus derivados estão sendo utilizadas como coagulantes/floculantes naturais, e alguns biopolímeros vêm sendo investigados mais intensamente que outros, como é o caso da *Moringa oleifera* Lam (Mo).

A descoberta do uso das sementes de Mo para a purificação de água, a um custo menor que do tratamento químico convencional, constitui uma alternativa de mais alta importância. Uma pequena dosagem de biopolímeros pode reduzir bastante o consumo de coagulantes químicos, apresentando como vantagem a menor geração de lodo, além deste ser biodegradável, não alterar o pH da água, apresentar remoção de cor e turbidez eficientes e contribuir para a remoção de bactérias, normalmente com valores superiores a 90% (MUYIBI & EVISON, 1995; NDABIGENGESERE et al., 1995; GHEBREMICHAEL, 2005; NKURUNZIZA et al., 2009).

Assim, esse estudo propõe verificar a eficiência do processo coagulação/floculação (C/F), utilizando o coagulante natural Mo após a extração do óleo utilizando-se etanol, com posterior filtração em carvão ativado (CA) e pós-cloração, avaliando a remoção da MON, assim como a minimização da formação de THM.

2. METODOLOGIA

Amostras de água superficial bruta utilizadas foram provenientes do rio Pirapó, captadas pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) de Maringá-PR. Essa água foi submetida ao processo de C/F, utilizando a solução padrão salina do coagulante natural de sementes de Mo após a extração do óleo realizada pelo método de extração com etanol Mo (et).

Após o processo de C/F, a água foi submetida aos processos de filtração em CA e pós-cloração.

2.1. PREPARO DOS COAGULANTES

As sementes maduras de Mo utilizadas foram provenientes da Universidade Federal de Sergipe (UFS), removidas da vagem seca e descascadas manualmente.

2.1.1. EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA SEMENTE DE MO POR ETANOL – OBTENÇÃO DA MO (ET)

Sementes de Mo descascadas foram trituradas a um pó fino em um liquidificador. O óleo foi removido através da mistura do pó em 95% de etanol (5-10% m/v) durante agitação por 30 minutos (SÁNCHEZ-MARTÍN, 2010). Os sólidos foram separados por centrifugação (Figura 1) e secos à temperatura ambiente durante um período de 24 horas. A partir da amostra seca, 1,0 g do pó de sementes sem o óleo foi misturado a 100 mL da solução salina (NaCl – 1M) durante 30 minutos, utilizando um agitador magnético e filtrados a vácuo em filtro qualitativo (MADRONA et al., 2010). A dosagem utilizada foi de 50 mg.L⁻¹ (BONGIOVANI, 2013).

FIGURA 1 - CENTRIFUGAÇÃO PARA SEPARAÇÃO DO ÓLEO DA MO



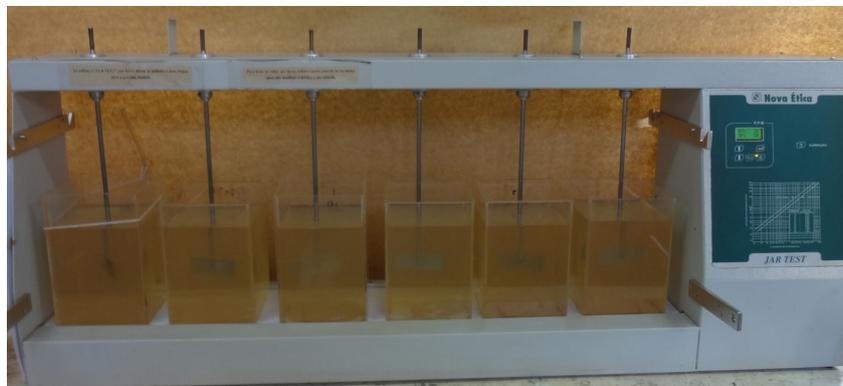
FONTE: AUTOR

2.2. COAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO

Os ensaios de C/F foram realizados em equipamento de Teste de Jarros (Jar Test) da Nova Ética - Modelo 218 LDB, o qual dispõe de seis jarros iguais, construídos em acrílico, com capacidade de 2 litros.

A agitação foi proporcionada por agitadores situados na parte superior do equipamento, e controlada por um seletor de rotações (0 a 150 rpm). O equipamento é provido de lâmpadas fluorescentes em sua base para facilitar a visualização do processo de C/F. A Figura 2 apresenta o esquema do módulo utilizado.

FIGURA 2 - EQUIPAMENTO “JAR TEST” UTILIZADO NOS ENSAIOS DE C/F.



FONTE: AUTOR

Os ensaios experimentais foram realizados utilizando 6 (seis) béqueres com 2 L de água bruta em cada um. O pH das amostras esteve entre 7,0 – 8,0, sendo este o pH da água bruta. As condições utilizadas no jar-test, (tempo de coagulação, gradiente de velocidade rápida, tempo de floculação e gradiente de velocidade lenta) foram as otimizadas por KALIBBALA et al, 2009 (Tabela 1).

TABELA 1 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO JAR TEST

Condições de operação	Mo (et) ¹
Gradiente de mistura rápida (s ⁻¹)	1172
Tempo de mistura rápida (min)	1,0
Gradiente de mistura lenta (s ⁻¹)	113
Tempo de mistura lenta (min)	30
Tempo de sedimentação (min)	60

¹ KALIBBALA et al, 2009

FONTE:

2.3. FILTRAÇÃO

Na etapa posterior a C/F, a água clarificada passou por um processo de filtração, utilizando uma coluna contendo CA de coco de dendê.

A coluna contendo o CA foi acoplada a um sistema de filtração por gravidade, cuja representação esquemática é apresentada na Figura 3.

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE FILTRAÇÃO.



FORTE:

O sistema de filtração é composto por:

- (1) Reservatório superior com capacidade de 3 L, onde é feita a alimentação da água de abastecimento a ser tratada;
- (2) Coluna contendo CA;
- (3) Reservatório inferior com volume interno de 3,5 L, onde a água filtrada é armazenada;
- (4) Saída da água filtrada.

2.4. PÓS-CLORAÇÃO (DESINFECÇÃO)

A água filtrada passou então por um processo de desinfecção com hipoclorito de sódio em balões de 500 mL, envolvidos com papel alumínio para que houvesse a ausência de luz para minimizar a degradação do cloro. Foi aplicada uma concentração inicial de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de hipoclorito de sódio 4-6% P.A (Vetec), a mesma usada pela SANEPAR em escala operacional, em tempos de contato de 30 min, 1, 2, 4 e 8h. Este é o tempo de residência máximo necessário para que a água tratada chegue aos consumidores finais (ANDREOLA et al., 2005).

Para cessar a reação de cloro residual com a matéria orgânica em cada tempo de contato, foi adicionado às amostras o sequestrante de cloro residual livre (tiosulfato de sódio P.A. ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)), com posteriores análises de THMT.

2.5. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises de THMT foram realizadas por meio de cromatografia gasosa em coluna capilar (CG), com sistema de separação por *purge and trap*, e detecção e quantificação por espectrometria de massa (EM), de acordo com o Método 6200-B, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995).

Em todas as etapas foram analisados os seguintes parâmetros: cor aparente (espectrofotômetro DR 2010 Hach), turbidez (turbidímetro 2100P Hach), compostos com absorção em UV_{254nm} (UV_{254nm}) (espectrofotômetro DR 2010 Hach), carbono orgânico dissolvido (COD) (analisador de carbono orgânico total TOC-LCPH Shimadzu), THMT e cloro livre residual (somente na etapa de desinfecção).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra a caracterização da AB em termos dos parâmetros analisados.

TABELA 2: CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA

Parâmetros	Valores
Cor aparente (uH) ⁽¹⁾	153
Turbidez (NTU)	49
UV _{254nm}	0,221
COD (mg/L)	4,45
THMT (µg/L)	4,45

⁽¹⁾unidade Hazen = (mg Pt-Co.L⁻¹)

FONTE:

Na Tabela 3 são apresentados os resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e UV_{254nm} analisados quando utilizado o coagulante Mo (et) no processo combinado C/F e filtração em carvão vegetal (C/F/Filtro).

TABELA 3: ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE NO PROCESSO COMBINADO C/F/FILTRO

Processo	Cor aparente	Turbidez	UV _{254nm}
C/F/Filtro	2 uH	0,5 NTU	0,005 cm ⁻¹

FONTE:

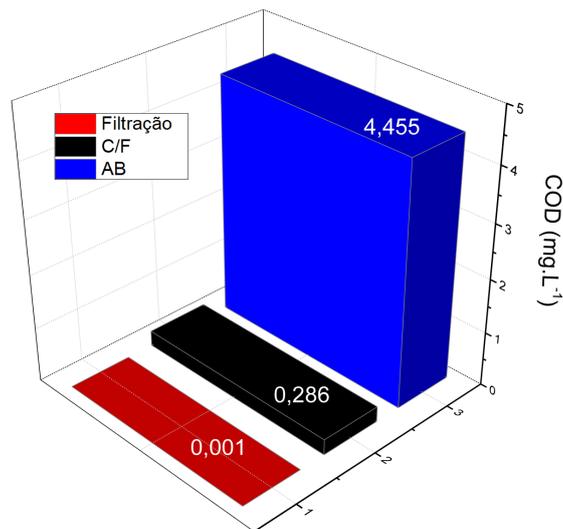
Em relação ao parâmetro turbidez, o processo combinado utilizando a Mo (et), apresentou uma excelente eficiência de remoção, com turbidez final de 0,5 NTU atendendo aos limites da Portaria nº 2914/2011 (BRASIL, 2011), que estabelece turbidez igual ou menor que 0,5 NTU.

No parâmetro cor aparente, observou-se que a Mo (et), no processo de C/F seguido do processo de filtração em CA, obteve uma significativa remoção deste parâmetro, obtendo valor de cor de 2 uH e assim atendendo à Portaria nº 2914/2011 (BRASIL, 2011), que estabelece um limite menor que 15 uH.

Quanto ao parâmetro UV_{254nm}, o processo combinado apresentou remoção de 93,72%.

Na Figura 4 estão apresentados os resultados de COD para AB, água após o processo de C/F e para água após o processo de filtração.

FIGURA 4 - ANÁLISE DO PARÂMETRO COD EM ÁGUA BRUTA (AB), ÁGUA APÓS O PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO (C/F) E APÓS O PROCESSO DE (C/F) SEGUIDO DE FILTRAÇÃO

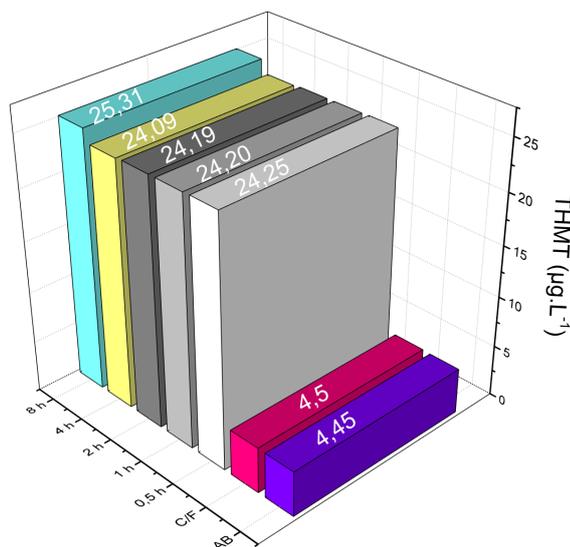


FONTE:

Em relação aos resultados de COD, podemos observar que com o pré-tratamento de C/F uma grande quantidade de matéria orgânica pode ser removida; contudo, após o processo de filtração em CA, foi possível atingir uma remoção quase total da matéria orgânica presente inicialmente, evitando assim a formação de grandes quantidade de THMT

Na Figura 5 são apresentadas as concentrações de THMT na água bruta, após o processo de C/F/Filtro processo combinado e após a pós-cloração em diferentes tempos de retenção.

FIGURA 5 - ANÁLISE DO PARÂMETRO DE FORMAÇÃO DE THMT



FONTE:

Com relação à formação de THMT (Figura 5), este apresentou um aumento expressivo na concentração após os primeiros 30 minutos de operação (24,25 µg.L⁻¹), seguido por um leve crescimento nos valores para os tempos de retenção superiores. Embora, a concentração de THMT tenha apresentado um ligeiro aumento com o decorrer do tempo de retenção, a

concentração final obtida no tempo de retenção máximo de 8 horas se manteve dentro dos limites estabelecidos pela Portaria nº 2914/2011 (BRASIL, 2011), sendo um valor máximo de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ e também dentro de legislações internacionais mais rígidas, como, por exemplo, a da Itália, sendo o limite máximo permitido de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Sendo assim, o processo de C/F com posterior filtração realizado em escala de bancada, utilizando o coagulante Mo (et), foi bastante promissor.

4. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que o processo de C/F, utilizando o coagulante Mo (et) com posterior filtração em carvão, reduziu significativamente os parâmetros físico-químicos analisados, produzindo água potável atendendo os limites da Portaria nº 2914/2011.

Assim, a Mo pode se apresentar como um coagulante alternativo eficiente para tratamento de água de abastecimento com reduzida formação de THMT em concentrações muito abaixo do exigido pela portaria do ministério da saúde.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FINEP pelo apoio financeiro; à Universidade Federal de Sergipe (UFS), pela doação das sementes de Mo; e à SANEPAR, pelas amostras de AB fornecida.

REFERÊNCIAS

ANDREOLA, R.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M. L.; DIAS, B. P.; CONSTANTINO, A. F. Formação de trihalometanos em uma estação de tratamento de água, *Acta Science Technology*, v. 27, n. 2, p. 133-141. 2005.

APHA American Public Health Association, 2005, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st, Centennial Edition, Washington.

BONGIOVANI, M. C. **Estudo da minimização da formação de trihalometanos em presença de matéria orgânica natural (MON) utilizando processos alternativos de tratamento**. 2013 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Diretriz nacional do plano de amostragem da vigilância ambiental em saúde relacionada à qualidade da água para consumo humano. Brasília: **Secretaria de Vigilância em Saúde**, 60 p, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº. 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial**, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39.

- BUDD, G. C., HESS, A. F., SHORNEY-DARBY, H., NEEMANN, J. J., SPENCER, C. M., BELLAMY, J. D., HARGETTE, P. H., Coagulation applications for new treatment goals, **Journal of American Water Works Association**, v. 96, n.2, pp. 102-113, 2004.
- GOPAL, K., TRIPATHY, S. S., BERSILLON, J., DUBEY, S. P., Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water , **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, pp. 1-6. 2007.
- GHEBREMICHAEL, K. A., GUNARATNA, K. R., HENRIKSSON, H., BRUMER, H., DALHAMMAR, GA simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed , **Water Research**, v. 39, pp. 2338-2344. 2005.
- HONG, H. C., LIANG, Y., HAN, B. P., MAZUMDER, A., WONG, M. H., Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water), **Science of the Total Environment**, v. 385, pp. 48 - 54. 2007.
- KALIBBALA, H. M.; WAHLBERG, O.; HAWUMBA, T. J., The impact of *Moringa oleifera* as a coagulant aid on the removal of trihalomethane (THM) precursors and iron from drinking water , **Water Science and Technology**, v.9, n.6, pp. 707-714. 2009.
- KONRADT-MORAES, L. C, **Estudo da coagulação-ultrafiltração para produção de água potável**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá, PR, Brasil, 2004.
- LEE, S. C., GUO, H., LAM, S. M. J., LAU, S. L. A., Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong , **Environmental Research**, v. 94, pp. 48 - 55. 2004.
- MADRONA, G.S.; SERPELLONI, G.B.; VIEIRA, A.M.S.; NISHI, L.; CARDOSO, K.C.; BERGAMASCO, R., Study of the Effect os saline Solution on the Extraction of the *Moringa oleifera* Seed's Active Component for Water Treatment , **Water Air and Soil Pollution**, v. 211, p. 409-415. 2010.
- MARMO, R. M., **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro livre**. 205 Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Civil (UNICAMP), Campinas, SP, Brasil. 2005.
- MUYIBI, S., A.; EVISON, L. M., *Moringa oleifera* Seeds for Softening Hardwater, **Water Research**, v. 29, n. 4, p. 1099-1105, 1995.
- NDABIGENGESERE, K. S. NARASIAH, and B. G. TALBOT, "Active agents and mechanism of coagulant of turbid waters using *Moringa oleifera*," **Water Research**, Vol. 29, No. 2, pp. 703–710, 1995.
- NIKOLAOU, A. D.; LEKKAS, T. D.; GOLFINOPOULOS, S. K.; KOSTOPOULOU, M. N. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water, **Talanta**, v. 56, pp. 717-726. 2002.
- NKURUNZIZA, T.; NDUWAYEZU, J.B., BANADDA, E.N.; NHAPE, I., The effect of turbidity levels and *Moringa oleifera* concentration on the effectiveness of coagulation in water treatment, **Water Science and Technology**, v. 58, n.8, pp. 1551-1558, 2009.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GHEBREMICHAEL, K.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Comparison of single-step and two-step purified coagulants from *Moringa oleifera* seed for turbidity and DOC removal. **Bioresource Technology, Essex**, v. 101, p. 6.259-6.261. 2010.

USEPA – United States Environmental Protection Agency, Alternative Disinfectants and Oxidants. **Guidance Manual**, Cincinnati, Ohio, EUA (a), 1999.

ZHAO, R.; LAO, W.; XU, X. Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination, **Talanta**, v. 62, pp. 751-755. 2004.

DESENVOLVIMENTO DE COAGULANTE MAGNÉTICO BASEADO EM EXTRATO DE SEMENTES DE *MORINGA OLEIFERA* LAM E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA TRATAMENTO DE ÁGUA

Tássia RhunaTonial dos Santos¹, Marcela Fernandes da Silva², Murilo Barbosa de Andrade³, Letícia Nishi⁴, Priscila Ferri Coldebella⁵, Maicon Ramon Bueno⁶, Flávia Arakawa⁷, Rubiane Ganascim Marques⁸, Marcelo Fernandes Vieira⁹, Rosângela Bergamasco¹⁰

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

Nas estações de tratamento de água os coagulantes mais empregados são os inorgânicos, que são sais trivalentes de ferro e alumínio, Entretanto, a utilização de substâncias químicas para tornar a água potável pode acarretar outras contaminações, como os subprodutos gerados no processo de desinfecção por cloração, os trihalometanos, substâncias com potencial carcinogênico. Além

- 1 Acadêmica de Pós-graduação em Engenharia Química (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, tassia_tonial@hotmail.com.br
- 2 Pesquisadora de Pós-doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, celafs@gmail.com
- 3 Acadêmico do curso de Engenharia Química, Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB), Telêmaco Borba – PR, mubandrade@hotmail.com
- 4 Pesquisadora de Pós-doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, leticianishi@hotmail.com
- 5 Acadêmica de Pós-graduação em Engenharia Química (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, pricoldebella@gmail.com
- 6 Docente do Curso de Engenharia de Produção, Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB), Telêmaco Borba – PR, mramonbueno@hotmail.com
- 7 Acadêmica de Pós-graduação em Engenharia Química (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, flaviasayuri@gmail.com
- 8 Docente do Curso de Engenharia Química, Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB), Telêmaco Borba – PR, rubianegm@gmail.com
- 9 Docente do Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, marcelofvieira@hotmail.com
- 10 Docente do Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, PR, rosangela@deq.uem.br

disto, o alumínio não é biodegradável, podendo ocasionar problemas de disposição e tratamento do lodo gerado. Neste contexto, propõe-se avaliar a eficácia da coagulação/floculação (C/F) utilizando o coagulante natural *Moringaoleifera* Lam(Mo) funcionalizada com nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, de forma a se obter flocos que sejam atraídos por um campo magnético externo, permitindo assim uma ágil decantação e separação do líquido clarificado. Os ensaios foram realizados em *Jar Test*, utilizando-se água proveniente da bacia do rio Pirapó, Maringá, PR, com dosagens de 50 mg.L⁻¹. Amostras foram coletadas para avaliar a eficiência de remoção dos parâmetros de cor aparente, turbidez e compostos com absorção de UV_{254nm}. Foi possível constatar que o tratamento de C/F utilizando o coagulante Mo funcionalizada foi capaz de reduzir os valores dos parâmetros físico-químicos avaliados com reduzido tempo de sedimentação.

Palavras-chave: coagulação/floculação, *Moringa oleifera* Lam, nanopartículas magnéticas

ABSTRACT

In the water treatment stations, the more employed coagulants are inorganic compounds, which are trivalent salts of iron and aluminum, however, the use of chemicals to make drinking water can cause other contaminants, such as disinfection by-products generated in the process of chlorination, trihalomethanes, substances with carcinogenic potential. Moreover, aluminum is not biodegradable and can cause problems in disposal and treatment of the generated sludge. In this context, it is proposed to evaluate the effectiveness of the coagulation/flocculation (C/F) using natural coagulant *Moringaoleifera* Lam (Mo) functionalized magnetic nanoparticles of iron oxide to give flakes that are attracted by an external magnetic field, thereby allowing a fast settling and separation of the clarified liquid. Assays were performed in Jar Test, using water from the river Pirapó, Maringa, PR bowl with dosages of 50 mg.l⁻¹. Samples were collected to evaluate the removal efficiency of the parameters of apparent color, turbidity and compounds absorbing UV_{254nm}. It was found that the treatment of C/F using functionalized Mo coagulant was able to reduce the values of the physicochemical parameters evaluated with reduced settling time.

Keywords: coagulation/flocculation, *Moringaoleifera* Lam, magnetic nanoparticles

1. INTRODUÇÃO

A água é essencial à vida e responsável direta pelo bem-estar da espécie humana, devendo estar disponível em quantidade e qualidade suficientes para a população mundial. O fornecimento de água potável a partir de fontes de água bruta, na maioria das vezes envolve a utilização de coagulantes introduzidos durante o processo de C/F para remoção de turbidez de demais parâmetros de qualidade. Coagulantes químicos, tais como sais de alumínio (AlCl₃), e cloreto férrico (FeCl₃) são frequentemente utilizados para aumentar a eficiência do processo de C/F (SCIBAN, M. et al. 2009).

No entanto, uma vez que se utilizam produtos químicos no tratamento de água existe a possibilidade da formação de subprodutos de desinfecção, os quais podem acarretar danos a

saúde humana e, além disso, os coagulantes químicos não são biodegradáveis, podendo causar sérios problemas em relação à disposição e ao tratamento do lodo gerado (BUDD, G.C. et al. 2004).

Considerando-se a importância da água potável no mundo, e tendo-se em mente as preocupações sobre a viabilidade de práticas recentes para atender as crescentes demandas de água, há uma necessidade urgente de desenvolver novas tecnologias e materiais que, associados com coagulantes naturais, possam substituir ou reduzir a utilização de produtos químicos no tratamento de água (CLOETE, T.E. et al. 2010).

O surgimento da nanotecnologia foi identificado como uma proposta promissora que pode desempenhar um papel importante no fornecimento de água potável. O uso de coagulantes naturais, como o coagulante Mo associada a nanomateriais, é uma maneira inovadora de se melhorar o desempenho da atividade coagulante, podendo assim reduzir o seu tempo de sedimentação entre outros fatores (MIKHAYLOVA, M. et al. 2004; LI, Q. et al. 2008).

Essa combinação pode oferecer diversas vantagens, tais como, maior eficiência e rapidez na etapa de sedimentação, redução significativa do volume de lodo gerado e possibilidade de reutilização do material coagulante, constituindo dessa forma, uma alternativa excelente para ser utilizada nos processos de tratamento de água.

Considerando-se o exposto, o objetivo desse estudo é o desenvolvimento de um novo coagulante magnético, baseado em nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com Mo (Mo funcionalizada) para tratamento de água, com remoção dos parâmetros cor, turbidez e compostos orgânicos. Para isto, nanopartículas de óxido de ferro (maghemita) foram sintetizadas por um método sol-gel modificado, sem utilização de solventes orgânicos, e estas foram funcionalizadas com extrato salino de sementes de Mo.

2. METODOLOGIA

Amostras de água superficial bruta (AB) utilizadas foram provenientes do rio Pirapó, captada pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) de Maringá-PR, cujas características estão presentes na Tabela 1. Essa água foi submetida ao processo de C/F, utilizando a solução padrão salina do coagulante natural de sementes de Mo combinadas com nanopartículas de óxido de ferro.

TABELA 1 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA

Parâmetros	Valores
Cor aparente (uH) ⁽¹⁾	127,5
Turbidez (NTU)	35,25
UV _{254nm}	0,158

⁽¹⁾unidadeHazen= (mg Pt-Co.L⁻¹)

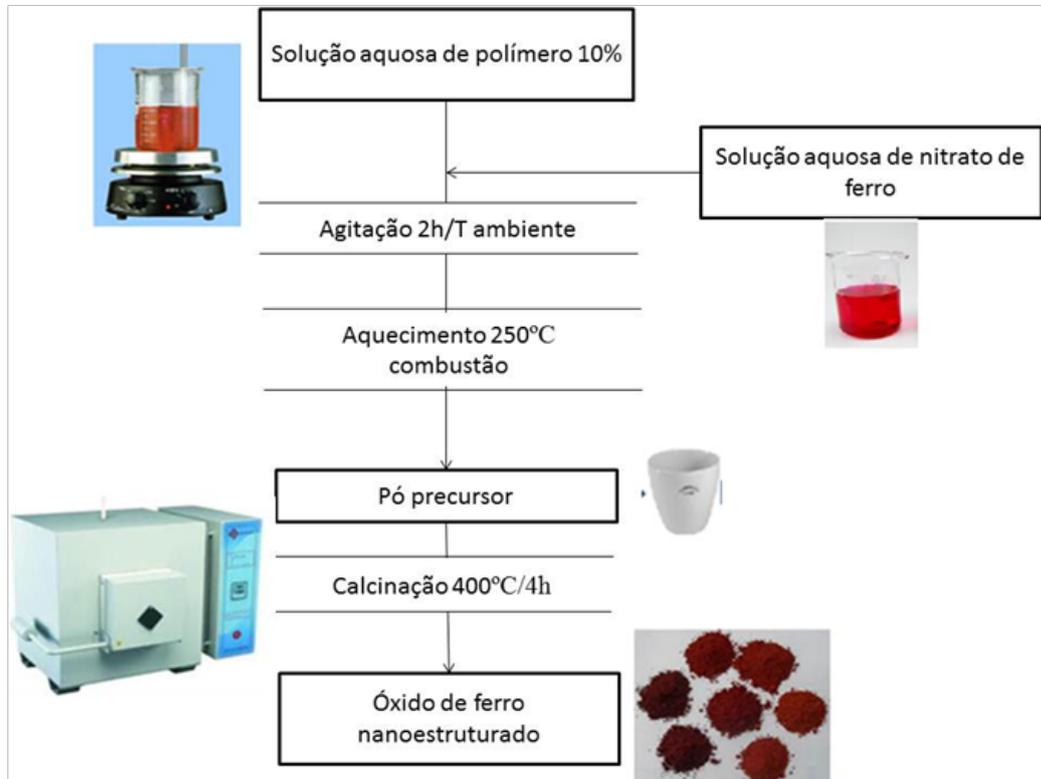
FONTE:

2.1. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

A síntese das nanopartículas de óxido de ferro foi realizada pelo método sol-gel modificado (Figura 1) (SILVA, M.F. et al. 2013). Neste método, a solução de poliálcoolvinílico

(PVA) é agitada por 2 horas em temperatura ambiente e, após, adiciona-se a solução saturada de nitrato de ferro, numa razão molar íon Fe: unidade monomérica do PVA de 1:18. Mantém-se a mistura sob agitação por 2 horas adicionais e então eleva-se a temperatura a 250°C para evaporação da água e queima do polímero, obtendo-se o pó precursor. Este material precursor é calcinado a 400°C por 4 horas em mufla, obtendo-se assim o óxido de ferro nanoparticulado.

FIGURA 1 - ESQUEMA DA SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO



FONTE: AUTOR

2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO

As nanopartículas de óxido de ferro foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX) em um difratômetro Siemens D-5000, utilizando radiação monocromada de Cu-K α ($\lambda=1,54056\text{\AA}$). Os difratogramas foram obtidos entre $2\theta= 10^\circ$ e 90° . O tamanho das partículas foi estimado pela equação de Scherrer, utilizando o pico de difração (220), onde 0,89 é a constante relacionada a aproximação de forma esférica, λ é o comprimento de onda da radiação, B é a largura do pico à meia altura e θ_B o ângulo de Bragg (KOCH, C. 2007).

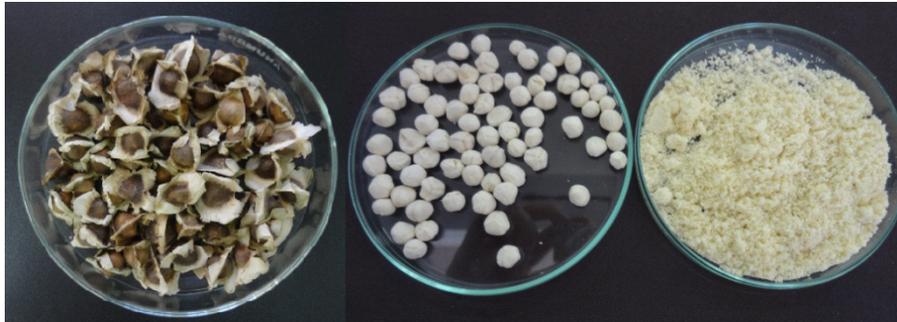
$$d = \frac{0,89\lambda}{(B\cos\theta_B)}$$

A morfologia das nanopartículas de óxido de ferro foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), com um microscópio JEOL JEM-1400 de 120 kV. As amostras foram depositadas em porta-amostras de Cu recobertos com filme de carbono (CF200-Cu, EMS).

2.3. PREPARO DA SOLUÇÃO COAGULANTE MAGNÉTICA

As sementes maduras de Mo utilizadas foram provenientes da Universidade Federal de Sergipe (UFS), removidas da vagem seca, descascadas manualmente e trituradas em liquidificador doméstico (Figura 2).

FIGURA 2 - SEMENTES DE MO



FONTE AUTOR

A partir da amostra seca, 0,5g, 1,0g e 2g do pó de sementes de Mo foram misturado a 100 mL da solução salina (NaCl – 1M) durante 30 minutos, utilizando-se um agitador magnético e, filtrados a vácuo em filtro qualitativo obtendo, uma solução 1% de sementes de Mo (MADRONA, G.S. et al. 2010).

Da solução de Mo foram adicionadas 20 mL a 1 mL de óxido de ferro, cuja solução foi preparada diluindo diferentes concentrações de Fe_2O_3 (0,125mg, 0,25mg e 0,50mg) em 2,5 mL de água destilada e agitada em equipamento de ultrassom durante 15 min. A mistura foi então agitada em temperatura ambiente por um período de duas horas para posterior utilização.

2.4 ENSAIOS EM JAR TEST

Os ensaios de C/F foram realizados em equipamento de Teste de Jarros (Jar Test) da Nova Ética - Modelo 218 LDB. A agitação foi proporcionada por agitadores situados na parte superior do equipamento, e controlada por um seletor de rotações (0 a 150 rpm).

A dosagem utilizada foi de $50mg.L^{-1}$ e em condições de operação (tempo de coagulação, gradiente de velocidade rápida, tempo de floculação e gradiente de velocidade lenta) otimizadas por MADRONA, G.S. et al. (2010) (Tabela 2). A sedimentação foi avaliada sob a influência de um campo magnético externo, de forma a acelerar este processo.

TABELA 2 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO NO JAR TEST

Condições de operação	
Gradiente de mistura rápida (s^{-1})	690
Tempo de mistura rápida (min)	3,0
Gradiente de mistura lenta (s^{-1})	23
Tempo de mistura lenta (min)	15
Tempo de sedimentação (min)	15

FONTE: (MADRONA, G.S. ET AL. 2010)

2.5. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

2.5.1. TURBIDEZ

A medida é feita pelo princípio nefelométrico, que consiste na leitura de intensidade de luz desviada pelas partículas num ângulo de 90° em relação à luz incidente.

A medida da turbidez foi feita em turbidímetro PoliControl, modelo AP2000, utilizando-se soluções padrão de formazina. Os resultados foram expressos em unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

2.5.2. COR APARENTE

A cor foi medida em espectrofotômetro Hach modelo DR/2000, programa 120, comprimento de onda de 455 nm, por comparação visual com padrão de cobalto-platina, segundo procedimento recomendado pelo Standard Methods (APHA 2005).

2.5.3. COMPOSTOS COM ABSORÇÃO EM UV_{254NM}

A análise dos compostos com absorção em UV_{254nm} foi determinada em espectrofotômetro BEL, modelo 2000UV, segundo procedimento recomendado pelo Standard Methods (APHA 2005), onde consta que a seleção do comprimento de onda no ultravioleta é arbitrária, historicamente utiliza-se 254nm, desde que a mesma minimize a interferência de outros compostos.

2.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

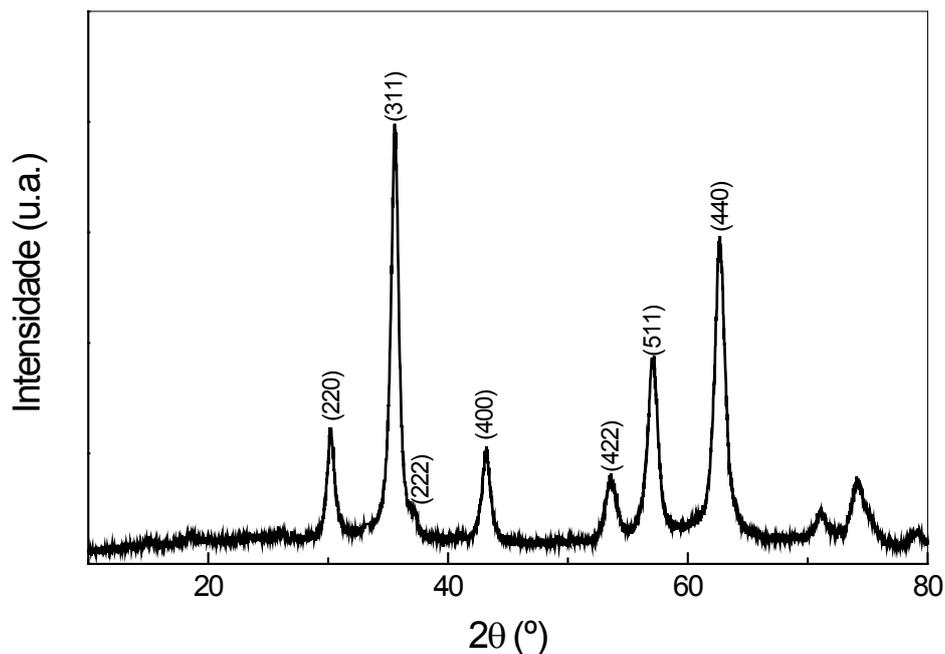
Para as análises estatísticas utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC). Foram realizados para comparação dos resultados análise de variância (ANOVA) e o teste de comparação de média, teste Tukey, com 95% de confiança, para verificar as diferenças significativas das eficiências de remoção dos parâmetros avaliados através do programa estatístico Statística versão 8.0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO

A estrutura das nanopartículas de óxido de ferro foi estudada por difratometria de raios-X (Figura 3). O difratograma obtido pode ser identificado pelo padrão de cristais de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 39-1346). O difratograma de raios-x bem definido indica a formação de óxido de ferro altamente cristalino. As nanopartículas de maghemita apresentam íons Fe^{3+} coordenados em ambos sítios octaédricos e tetraédricos (estrutura do tipo espinélio inverso). Os planos de difração atribuídos são indicados na figura. As nanopartículas obtidas apresentaram tamanhos médios de cristalitos de 15 nm, determinados pela equação de Scherrer. A função do PVA na síntese do óxido de ferro é prover uma rede polimérica capaz de imobilizar os cátions permitindo uma manutenção da estequiometria e minimizando a precipitação de fases indesejadas. Na solução aquosa de PVA, os metais podem ser estabilizados por interações com os grupos OH, para a obtenção de óxidos metálicos. (FENG, J. et al. 2011).

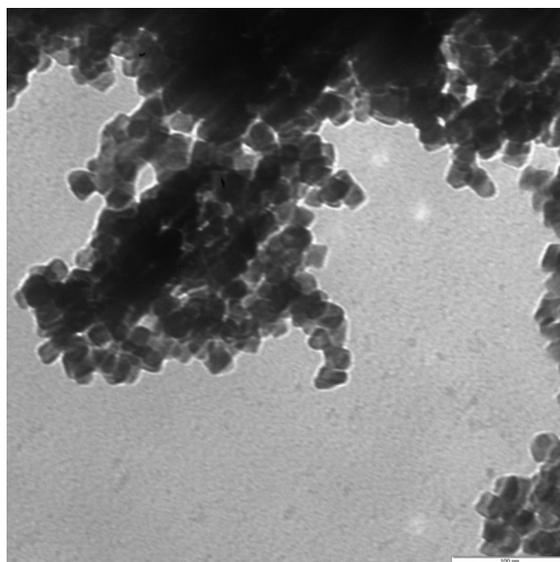
FIGURA 3 -DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE FERRO



FONTE:

O tamanho médio das partículas obtidas de óxido de ferro foi observado por MET. A micrografia da amostra é mostrada na Figura 4. Pode se observar que as partículas apresentam morfologia cúbica com tamanho médio de 15 nm, de acordo com o estimado pela equação de Scherrer.

FIGURA 4 - MICROGRAFIA MET PARA A AMOSTRA DE ÓXIDO DE FERRO



FONTE:

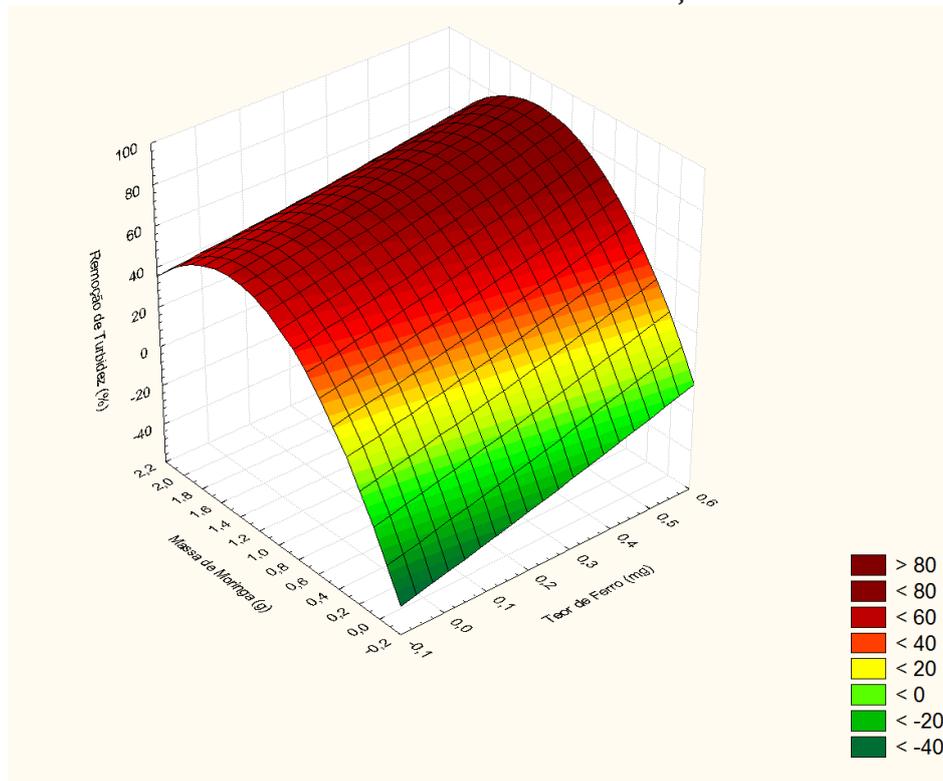
3.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Com relação aos parâmetros físico-químicos avaliados, observando-se a superfície de resposta para o parâmetro turbidez (Figura 5), remoções superiores a 80% puderam se alcançadas. Também pode-se observar que ocorreu um ligeiro aumento da eficácia de remoção deste parâmetro com o aumento da massa de Fe_2O_3 , porém estatisticamente não existe diferença

significativa entre as três massas avaliadas (0,125mg, 0,25mg e 0,50 mg); dessa forma é conveniente utilizar-se da menor massa estudada (0,125mg).

O mesmo comportamento foi apresentado para a massa de Mo, as melhores remoções foram alcançadas quando utilizou-se 1g e 2g das sementes, não havendo também diferença estatística entre os valores alcançados, tornando-se então mais viável e econômico fazer uso da menor quantidade de Mo (1g).

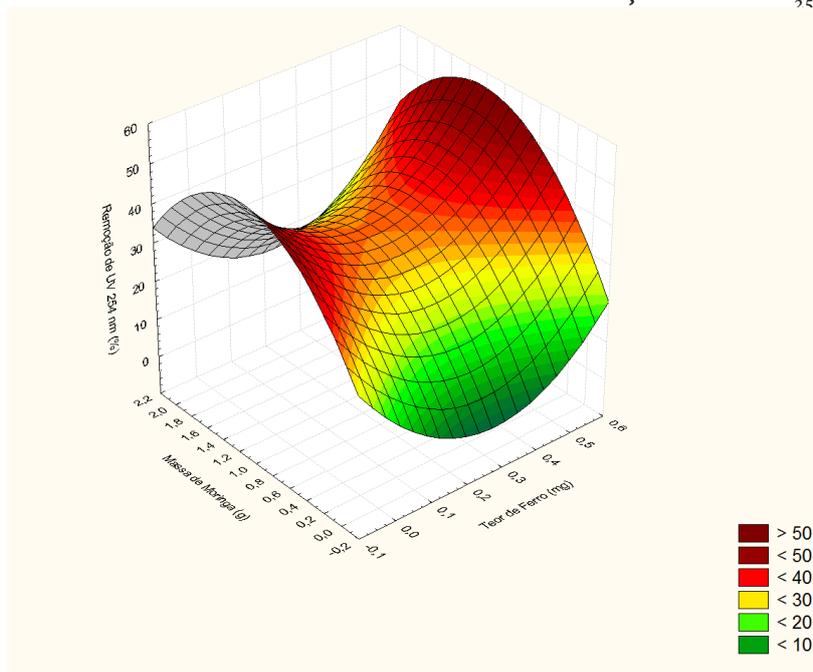
FIGURA 5 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA DOSAGEM DE MASSA DE MOVERSUS TEOR DE FERRO PARA A RESPOSTA DE REMOÇÃO DE TURBIDEZ



FONTE:

Para o parâmetro UV_{254nm} (Figura 6), observando a superfície de resposta podemos notar que remoções superiores a 50 % puderam ser alcançadas quando utilizou-se a Mo funcionalizada como coagulante. Assim como para o parâmetro turbidez, o mesmo comportamento foi observado em relação ao teor de ferro e massa de Mo estudadas; os mesmos não apresentaram diferença estatística entre os valores das maiores remoções alcançados, sendo, desta forma, mais conveniente utilizar-se novamente das menores quantidades de Fe_2O_3 (0,125 mg) e de Mo (1 g).

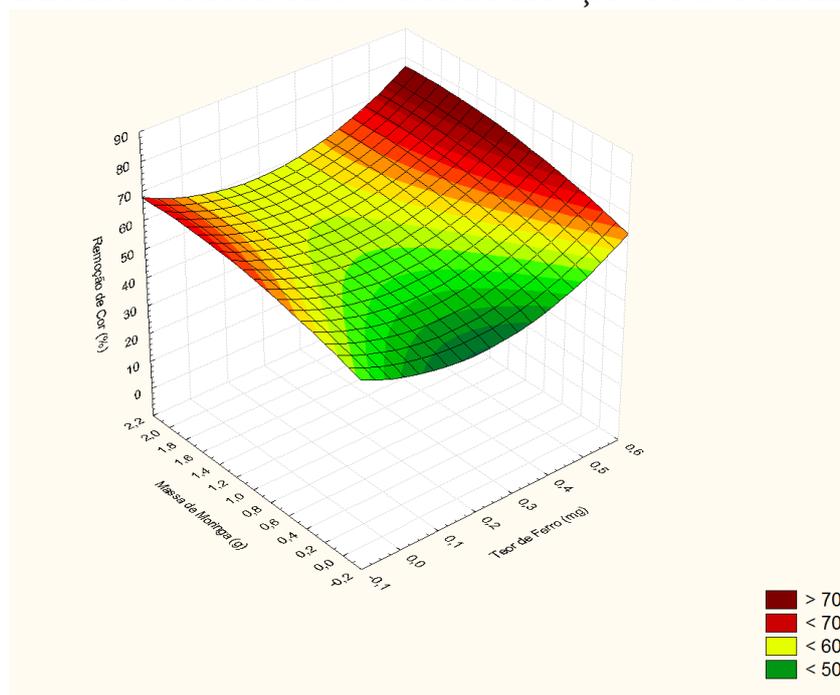
FIGURA 6 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA DOSAGEM DE MASSA DE MO *VERSUS* TEOR DE FERRO PARA A RESPOSTA DE REMOÇÃO DE UV_{254NM}



FONTE:

Aplicando a superfície de resposta para o parâmetro cor (Figura 7), obtemos como resposta uma remoção superior a 70 %, sendo representada pelo ponto mais acentuado mostrado no gráfico. Em relação ao teor de ferro, podemos notar que ocorreu uma diminuição da eficácia de remoção quando maiores quantidades de Fe_2O_3 foram utilizados; isso pode ser explicado devido a coloração característica apresentada pelo Fe_2O_3 , a qual pode influenciar negativamente este parâmetro. Porém, estatisticamente, assim como para os outros parâmetros, a quantidade de 0,125 mg de Fe_2O_3 e 1 g de Mo pode ser utilizada para alcançar as melhores remoções.

FIGURA 7 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA DOSAGEM DE MASSA DE MO *VERSUS* TEOR DE FERRO PARA A RESPOSTA DE REMOÇÃO DE TURBIDEZ



FONTE:

Diante de todos os pontos avaliados, podemos observar que o estudo utilizando AB tratada com Mo funcionalizada revelou uma redução significativa em um curto intervalo de tempo de 15 min dos parâmetros avaliados, utilizando um campo magnético externo em comparação com 60 minutos necessários para sedimentação por gravidade normalmente utilizados quando utiliza-se o coagulante natural Mo (CARDOSO, K.C. et al. 2008; MADRONA, G.S. et al. 2010). Isto pode ser explicado de acordo com as teorias da curva de magnetização, a qual nos diz que quando as nanopartículas são colocadas dentro de um campo magnético externo constante, o momento magnético interno girará na mesma direção do campo magnético externo. Esta ocorrência vai aumentar as propriedades magnéticas das nanopartículas, causando a agregação das impurezas da água e melhorando assim o processo de C/F (LU, A.-H. et al. 2007; FARAJI, M. et al. 2010)

4. CONCLUSÃO

A utilização da Mo funcionalizada pode melhorar a eficiência do processo de C/F com reduzido tempo de sedimentação, sendo capaz de reduzir os valores dos parâmetros físico-químicos avaliados sob a influência de um campo magnético externo dentro de 15 min. Além disso, o óxido de ferro nanoparticulado utilizado para funcionalização da Mo, obtido pelo método sol-gel modificado, não utiliza solventes orgânicos, constituindo dessa forma uma alternativa excelente para ser utilizada nos processos de tratamento de água.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro; à Universidade Federal de Sergipe (UFS), pela doação das sementes de Mo; e a SANEPAR, pelas amostras de AB fornecida.

REFERÊNCIAS

- APHA (2005). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.
- BUDD, G. C., A. F. HESS, et al. Coagulation applications for new treatment goals. **Journal (American Water Works Association)**, v. 96, n. 2, p. 102-113, 2004.
- CARDOSO, K. C., R. BERGAMASCO, et al. Optimizing mixture and decantation times in the process of coagulation/flocculation of raw water using *Moringa oleifera* Lam. **Acta Scientiarum-Technology**, v. 30, n. 2, p. 193-198, 2008.
- CLOETE, T. E., M. KWAADSTENIET, et al., Eds. **Nanotechnology in Water Treatment Applications**. Norfolk, Caister Academic Press. 2010
- FARAJI, M., Y. YAMINI, et al. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 7, n. 1, p. 01-37, 2010.

- FENG, J., T. LIU, et al. Effects of PVA content on the synthesis of LaFeO_3 via sol-gel route. **Ceramics International**, v. 37, p. 1203–1207, 2011.
- KOCH, C. **Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications**, Cambridge University Press. 2007.
- LI, Q., S. Mahendra, et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. **Water Research**, v. 42, n. 18, p. 4591-4602, 2008.
- LU, A.-H., E. L. SALABAS, et al. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.
- MADRONA, G. S., G. B. SERPELLONI, et al. Study of the Effect of Saline Solution on the Extraction of the Moringa oleifera Seed's Active Component for Water Treatment. **Water Air and Soil Pollution**, v. 211, n. 1-4, p. 409-415, 2010.
- MIKHAYLOVA, M., D. K. KIM, et al. Superparamagnetism of Magnetite Nanoparticles: Dependence on Surface Modification. **Langmuir**, v. 20, n. 6, p. 2472-2477, 2004.
- SCIBAN, M., M. KLASNJA, et al. Removal of water turbidity by natural coagulants obtained from chestnut and acorn. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6639-6643, 2009.
- SILVA, M. F., L. A. S. de OLIVEIRA, et al. Nanometric particle size and phase controlled synthesis and characterization of g- Fe_2O_3 or (a+ g)- Fe_2O_3 by a modified sol-gel method. **Journal of Applied Physics**, v.114, n. 10, p. 104311-104317, 2013.

DESINFECÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS DO PROCESSAMENTO DO SORO DE LEITE POR FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE

Veronice Slusarski-Santana¹; Mônica Lady Fiorese²; Leila Denise Fiorentin-Ferrari³; Grettya Maria Assunção⁴; Héllen Karoline Spricigo de Souza⁵ e Ana Cecília Ferruzzi⁶

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Meio ambiente, recursos energéticos e sustentabilidade

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de microrganismos de águas residuais do processamento do soro de leite, por meio da fotólise e fotocatalise heterogênea, além de verificar a influência da temperatura de armazenamento das águas no crescimento microbiano. Nos testes de fotólise, apenas radiação ultravioleta (UV) de 250 W foi utilizada, enquanto que na fotocatalise heterogênea houve a combinação da radiação UV de 250 W e o catalisador Fe₂O₃-TiO₂/vidro. Esses testes tiveram duração de 3 h e foram utilizadas duas amostras de água coletadas em pontos diferentes do processo de osmose reversa. Para avaliar a influência da temperatura, inicialmente quatro amostras de água foram mantidas à 50C e à temperatura ambiente e, posteriormente, submetidas ao processo de desinfecção mais eficiente durante 6 h. O método de contagem total de microrganismos em placas foi usado para avaliar a eficiência do processo de desinfecção. Verificou-se que, independente do efluente, os processos de fotólise e de fotocatalise se mostraram altamente eficientes, reduzindo quase que completamente a carga microbiana dos efluentes em 3 h. Após 6 h, a remoção de microrganismos foi completa. A exposição das amostras à temperatura ambiente favoreceu o crescimento microbiano, evidenciando que se trata de microrganismos mesófilos, pois a baixa temperatura manteve esses microrganismos inativos.

Palavras-chave: Desinfecção; Fotocatalise; Fotólise.

1 Mestre e doutora em Engenharia Química e professora do Curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: <veronice_equnioeste@hotmail.com>.

2 Mestre em Engenharia de Alimentos, doutora em Engenharia Química e professora do Curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: <mlfiorese@gmail.com>.

3 Mestre e doutora em Engenharia Química e professora do Curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: <leiladeniseff@gmail.com>.

4 Mestre em Engenharia Química pela UNIOESTE-Toledo – e-mail: <gfloko@hotmail.com>.

5 Acadêmica do curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: <karolspricigo@hotmail.com>.

6 Acadêmica do curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: <ceciferruzzi@hotmail.com>.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the removal of microorganisms from processing of whey wastewater through photolysis and heterogeneous photocatalysis, besides verifying the influence of waters storage temperature on microbial growth. In photolysis tests, only ultraviolet (UV) radiation was used, while in heterogeneous photocatalysis was a combination of UV radiation and Fe₂O₃-TiO₂/glass catalyst. These tests were conducted for 3 h and two water samples collected at different points in the reverse osmosis process were used. To evaluate the influence of temperature, initially four water samples were kept at 50C and room temperature and then subjected to disinfection process more efficient for 6 h. The method of total microorganisms on plates was used to evaluate the effectiveness of the disinfection process. It was found that, regardless of the effluent, the process of photolysis and photocatalysis were highly efficient, almost completely reducing the microbial load of the effluent into 3 h. After 6 h, the removal of microorganisms was complete. The exposure of the samples to room temperature favored microbial growth, showing that the microorganisms are mesophilic because the low temperature maintained these microorganisms inactive.

Keywords: Disinfection; Photocatalysis; Photolysis.

1. INTRODUÇÃO

Muitas indústrias estão buscando alternativas para minimizar o uso de recursos hídricos e a geração de efluentes. Uma dessas alternativas é a reutilização dos efluentes gerados, pois na fabricação de um determinado produto, além dele são gerados resíduos indesejáveis e há uma preocupação crescente sobre a qualidade do meio ambiente, já que a legislação ambiental está cada vez mais severa (GUERRA FILHO, 2006).

O reuso de água nas indústrias depende de como ela foi utilizada anteriormente e dos fins a que ela se destina. Um dos principais objetivos do tratamento da água para reuso é a eliminação dos microrganismos patogênicos, que pode ser conseguida pelo processo de desinfecção (LANAO et al., 2012).

A desinfecção da água é um processo em que se utiliza um agente, químico ou não, com o objetivo de eliminar os microrganismos patogênicos (bactérias, protozoários, vírus e algas) presentes na mesma, possibilitando seu consumo ou o seu reuso na indústria. Existem vários processos de desinfecção, entre eles têm-se a aplicação de cloro, de ozônio, de permanganato de potássio e de dióxido de cloro (SANCHES et al., 2003). O método mais utilizado é o de cloração. Este tratamento leva, entretanto, à formação de compostos indesejados e nocivos ao homem e ao ambiente, os subprodutos halogenados (RODRIGUES et al., 2007).

Outros processos de desinfecção que estão sendo utilizados são os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POAs), os quais têm recebido grande atenção por serem capazes de converter poluentes em espécies químicas inócuas. Os POAs são definidos como processos de oxidação, nos quais radicais hidroxilas (\bullet OH) são gerados em quantidade suficiente para atuarem como principais agentes oxidantes. Entre os POAs, a fotólise e a fotocatalise heterogênea têm sido amplamente estudadas (ASSALIN, 2001).

O efeito desinfetante da radiação UV (fotólise) ocorre devido à elevada energia associada aos raios UVB (280-314 nm) que afetam diretamente o material genético (DNA e RNA celular),

causando sua destruição (completa ou parcial), o que resulta na inativação dos microrganismos afetados pela radiação (LANAO et al., 2012; BILOTTA e KUNZ, 2013).

O princípio básico da fotocatalise heterogênea pode ser resumido na excitação eletrônica de um semicondutor ao absorver principalmente radiação UVA (314-400 nm), visando à geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) (DE BRITES-NÓBREGA et al., 2013). No tratamento de desinfecção com radiação UV e TiO_2 (semicondutor) ocorre a combinação de dois processos: o ataque das células pelos radicais hidroxilas gerados na superfície do fotocatalisador e também a absorção direta da radiação UV pelas células (CORDEIRO et al., 2004; LANA O et al., 2012).

O catalisador mais utilizado no processo de desinfecção por fotocatalise é o TiO_2 , tanto em suspensão (HUANG et al., 2000; CORDEIRO et al., 2004; LANA O et al., 2012) quanto imobilizado em placa de vidro (FERREIRA e DANIEL, 2004; RODRIGUES et al., 2007).

Assim, a aplicação da radiação ultravioleta, seja por fotólise ou por fotocatalise, é um método alternativo de desinfecção que tem como vantagem a não geração de subprodutos indesejáveis, uma vez que a energia emitida é absorvida principalmente pela célula microbiana, causando danos irreversíveis e letais aos microrganismos (BILOTTA e KUNZ, 2013), além da simplicidade de aplicação e baixos custos de operação e manutenção (REINALDO, 2006).

Desta forma, a inativação de microrganismos patogênicos, utilizando fotólise e fotocatalise, em águas de abastecimento tem sido amplamente estudada (ASSALIN, 2001; CORDEIRO et al., 2004; RODRIGUES et al., 2007; LANA O et al., 2012), assim como em efluentes domésticos (MELIÁN et al., 2000; FERREIRA e DANIEL, 2004; RENGIFO-HERRERA et al., 2010). Cordeiro et al. (2004) avaliaram o desempenho da fotocatalise empregando TiO_2/UV na descontaminação de águas de abastecimento contendo *Escherichia coli* e obtiveram 100% de remoção após 10 min de irradiação. Melián et al. (2000) trataram esgoto doméstico por fotólise e fotocatalise com TiO_2 e verificaram que em pH 7 não houve diferença entre os dois processos, mas em pH 5, a fotocatalise foi mais eficiente em termos de desinfecção que a fotólise. Ferreira e Daniel (2004) utilizaram radiação solar e esta, juntamente com TiO_2 imobilizado em placas de vidro, para desinfetar esgoto sanitário e os resultados obtidos mostraram que a fotocatalise foi mais eficiente que a fotólise.

Entretanto, não se tem relato da desinfecção de águas residuárias do processamento do soro do leite e da utilização do $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, imobilizados em esferas de vidro como catalisador.

Portanto, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a inativação de microrganismos em diferentes amostras de águas residuais, provenientes do processamento do soro de leite, empregando fotólise e fotocatalise heterogênea. Além de verificar a influência da temperatura de armazenamento das águas no crescimento dos microrganismos presentes nas mesmas.

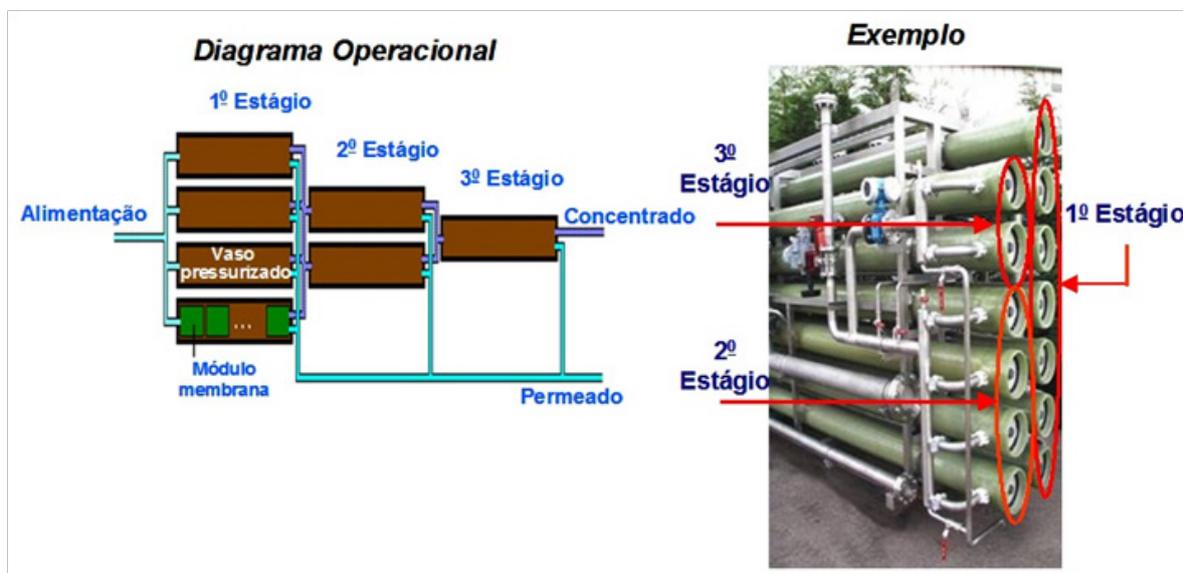
2. METODOLOGIA

2.1. EFLUENTES A SEREM TRATADOS

As amostras de águas residuais analisadas neste trabalho foram coletadas na empresa Concentrado Indústria de Produtos Lácteos Ltda-SOORO, localizada em Marechal Cândido Rondon-PR, em diferentes dias antes e após o processo de higienização realizado pela empresa. Essa indústria transforma o soro de leite em matéria-prima útil para a indústria de alimentos, produzindo: Concentrado Proteico de Soro, Permeado de Soro de Leite em Pó e Soro de Leite em Pó. O processo de osmose reversa, um processo de separação por membranas, utilizado

nessa indústria possui três módulos de membranas (Estágios 1, 2 e 3). Uma foto ilustrativa do processo por osmose reversa contendo os três estágios pode ser visualizada na Figura 1.

FIGURA 1 – FOTO ILUSTRATIVA DO PROCESSO POR OSMOSE REVERSA COM TRÊS ESTÁGIOS.



FONTE: FERREIRA FILHO (2014).

As amostras de águas residuais utilizadas foram:

- Efluente 01 (Ef-1): É o retentado (concentrado) da 3ª membrana do processo de osmose (3º Estágio).
- Efluente 02 (Ef-2): É o filtrado (permeado) que passou pela 1ª membrana do processo de osmose (1º Estágio).
- Efluente 03 (Ef-3): É o filtrado (permeado) que passou pela 2ª membrana do processo de osmose (2º Estágio).
- Efluente 04 (Ef-4): É o filtrado (permeado) que passou pela 3ª membrana do processo de osmose (3º Estágio).

2.2. PREPARAÇÃO DO SUPORTE

Como suporte, utilizaram-se esferas de vidro (diâmetro: 1,7-2,4 mm). Antes de serem impregnadas com os óxidos, as esferas de vidro foram submetidas a um tratamento básico, empregando solução de NaOH 5 mol/L durante 24 h. Depois disto, as esferas de vidro foram lavadas com água deionizada e secas em estufa.

2.3. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR IMOBILIZADO EM ESFERAS DE VIDRO

Como fase ativa, utilizou-se $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, o qual foi preparado pela mistura de 18 g de TiO_2 (AEROXIDE P25 da Evonik-Degussa) e 2 g de Fe_2O_3 (BAKER) e, posteriormente, acrescentados a 150 mL de água deionizada, formando uma dispersão. Esta dispersão e 100 g de esferas de vidro, após tratamento básico, foram colocadas em evaporador rotativo MA120 (MARCONI) a 75°C. Após a evaporação da água, o material foi seco em estufa a 100°C por 24 h e calcinado a 400°C por 5 h. Então, determinou-se a quantidade de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ fixado, pesando-se as esferas antes e depois da impregnação.

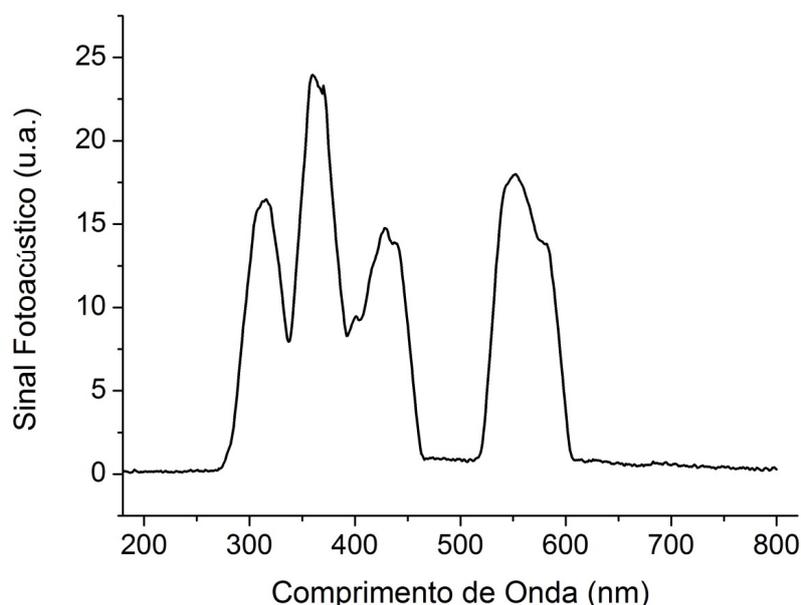
2.4. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

As esferas de vidro cobertas com os óxidos foram analisadas em microscópio óptico com o objetivo de verificar se o processo de imobilização originou esferas com uma cobertura homogênea dos óxidos. Esta análise foi realizada em microscópio óptico OLYMPUS BX-41 do DEQ/UEM.

2.5. TESTES FOTOCATALÍTICOS

A unidade reacional utilizada era composta de dois reatores batelada de vidro tipo PYREX (30 cm de diâmetro) e irradiação artificial com lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (250 W Empalux), emitindo, preferencialmente, radiação UV (315-410 nm), localizada a 17 cm da superfície da solução. Esta lâmpada tem fluxo luminoso de 12.000 lm e eficiência luminosa de 50 lm.W⁻¹. O espectro de emissão desta lâmpada pode ser visualizado na Figura 2.

FIGURA 2 – ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO DE 250 W.



FONTE: XX

Os testes fotocatalíticos consistiram em irradiar, durante 3 h, simultaneamente, os dois reatores, cada um contendo 500 mL do Efluente 1 ou do Efluente 4 (os quais após a coleta ficaram armazenados em geladeira por 24 h). Em um dos reatores foi avaliada a fotólise (o efeito apenas da radiação UV) e no outro a fotocatalise (o efeito da interação radiação UV/catalisador), empregando o catalisador Fe₂O₃-TiO₂/vidro (0,5 g.L⁻¹ de fase ativa).

Após a determinação do processo de desinfecção mais eficiente, foram realizados testes para avaliar o efeito da temperatura de armazenamento das águas no crescimento microbiano. Nesta fase, os testes consistiram em irradiar, durante 6 h, simultaneamente os dois reatores, cada um contendo 500 mL dos Efluentes (1 a 4). Em um dos reatores foi adicionada a amostra do efluente que permaneceu armazenada 24 h em geladeira (≈5°C) e no outro a amostra do mesmo efluente que ficou à temperatura ambiente (≈20°C) durante 24 h.

Em todos os testes fotocatalíticos, as amostras iniciais e finais foram analisadas pelo método de contagem total de microrganismos em placas.

2.6 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

O método utilizado para a contagem total de microrganismos em placas foi baseado na técnica de semeadura em profundidade para microrganismos mesófilos aeróbios e anaeróbio (30-35°C). As amostras foram diluídas em série (10^0 a 10^{-4}), utilizando-se água peptonada salina (0,1% de peptona e 0,85% de NaCl em água destilada) como diluente, plaqueadas com meio de Plate Count Agar (PCA) (22,5 g de PCA por litro de água destilada) e, em seguida, foram incubadas em estufa a 35°C. Após 48 h de incubação, as colônias visíveis foram contadas, sendo utilizadas as placas contendo de 30 a 300 colônias, conforme descreve BRASIL, 2003. O plaqueamento para cada diluição foi feito em triplicata e o resultado (valor médio) foi expresso em unidades formadoras de colônias (UFC.mL⁻¹).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

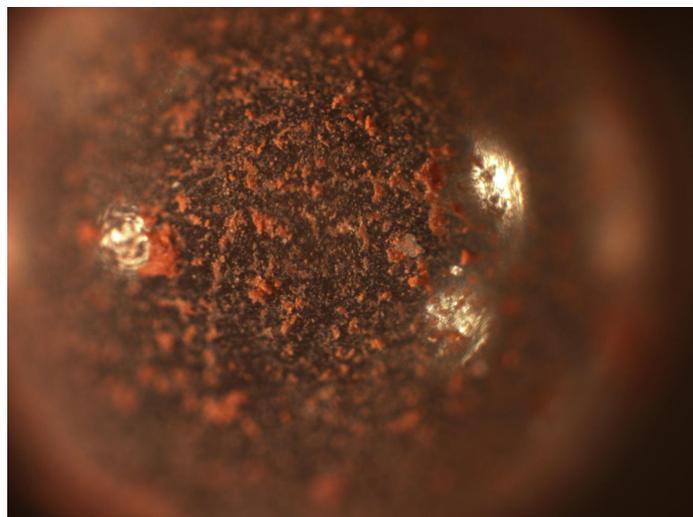
O processo de imobilização originou esferas contendo 6,3% de Fe₂O₃-TiO₂ (fase ativa). Estas esferas foram caracterizadas por microscopia ótica e a foto do catalisador Fe₂O₃-TiO₂/vidro após o processo de impregnação pode ser visualizada na Figura 3.

Observando a Figura 3, percebe-se que o Fe₂O₃-TiO₂ formou uma camada fina e dispersa sobre o suporte, sem muitas aglomerações. Isso provavelmente deve ter ocorrido devido ao fato do TiO₂ ser um pó muito fino (característica do TiO₂ P25), dificultando a adesão dessas partículas à superfície do vidro.

3.2. TESTES DE DESINFECÇÃO

Duas amostras do Efluente 1 (retentado/concentrado) foram coletadas, uma antes e outra após o processo de higienização da tubulação/equipamentos, realizada pela empresa. Essas amostras foram submetidas aos processos de desinfecção por fotólise e fotocatalise durante 3 h de radiação UV e os resultados podem ser observados na Tabela 1.

FIGURA 3 – SUPERFÍCIE DA ESFERA COBERTA COM Fe₂O₃-TiO₂.



FONTE: XX

TABELA 1 – CONTAGEM DE MICRORGANISMOS PARA O EFLUENTE 1 DESINFETADO DURANTE 3 H.

Condições	UFC.mL ⁻¹				
	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
Inicial (AH)	Inc.	Inc.	60	0	0
Fotólise (AH)	200	64	0	0	*
Fotocatálise (AH)	182	39	0	0	*
Inicial (DH)	Inc.	Inc.	Inc.	Inc.	*
Fotólise (DH)	Inc.	Inc.	Inc.	72	*
Fotocatálise (DH)	Inc.	Inc.	Inc.	110	*

AH – Antes da higienização.

DH – Depois da higienização.

Inc. – Incontável (mais de 300 UFC.mL⁻¹ (BRASIL, 2003)).

* Não foi feita a diluição.

Avaliando os dados apresentados na Tabela 1, verifica-se que o Efluente 1 apresentava-se altamente contaminado antes do processo de higienização, sendo possível a contagem de colônias apenas na diluição de 10⁻², ou seja, o Efluente 1 apresentou em torno de 6.000 UFC.mL⁻¹. Após submeter esse efluente aos processos de fotólise e fotocatalise, verificou-se a eficiência da desinfecção, ou seja, redução significativa (em duas casas decimais) no número de colônias formadas. Neste caso, a desinfecção por fotocatalise foi levemente superior à por fotólise (182 UFC.mL⁻¹).

A análise microbiológica do Efluente 1, após o processo de higienização realizado pela empresa, mostrou que o sanitizante empregado não apresentava a eficiência esperada, pois o Efluente 1 após a higienização apresentou-se muito mais contaminado do que antes, não sendo possível a contagem das colônias na diluição 10⁻³, ou seja, o efluente apresentou mais de 300.000 UFC.mL⁻¹ (Tabela 1). Esse comportamento (resistência dos microrganismos ao sanitizante) é comum nas indústrias alimentícias, sendo necessária a troca periódica do sanitizante. Devido à elevada contaminação, os processos de desinfecção foram menos eficientes, no entanto, foram capazes de reduzir o número de colônias na diluição 10⁻³. Neste caso, a fotólise (72.000 UFC.mL⁻¹) se sobressaiu à fotocatalise (110.000 UFC.mL⁻¹). Esse resultado difere da maioria dos apresentados na literatura (FERREIRA e DANIEL, 2004; RODRIGUES et al., 2007), nos quais a fotocatalise foi mais eficiente que a fotólise.

Após a desinfecção do Efluente 4 (3º Estágio) por fotólise e fotocatalise durante 3 h, antes e após o processo de higienização da tubulação/ equipamentos, realizado pela empresa, as amostras foram analisadas e os resultados da contagem de microrganismos em placas podem ser observados na Tabela 2.

TABELA 2 – CONTAGEM DE MICRORGANISMOS PARA O EFLUENTE 4 DESINFETADO DURANTE 3 H.

Condições	UFC.mL ⁻¹				
	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
Inicial (AH)	Inc.	Inc.	13	0	0
Fotólise (AH)	114	77	29	0	0
Fotocatálise (AH)	110	40	24	0	0
Inicial (DH)	Inc.	Inc.	Inc.	Inc.	*
Fotólise (DH)	65	0	0	0	0
Fotocatálise (DH)	26	0	0	0	0

AH – Antes da higienização.

DH – Depois da higienização.

Inc. – Incontável (mais de 300 UFC.mL⁻¹ (BRASIL, 2003)).

* Não foi feita a diluição.

Analisando-se os dados da Tabela 2, observa-se que o Efluente 4 apresentou as mesmas características do Efluente 1 (Tabela 1). Tanto o retentado quanto o filtrado da 3^a membrana se mostraram altamente contaminados. O Efluente 4, antes do processo de higienização, apresentou em torno de 1.300 UFC.mL⁻¹ e os processos de fotólise e fotocatalise foram eficientes na desinfecção (114 e 110 UFC.mL⁻¹, respectivamente), redução de 91%. Essa eficiência foi superior para o Efluente 4 após o processo de higienização (99,9%), o qual apresentou 26 UFC.mL⁻¹ após a desinfecção (redução em três casas decimais).

A eficiência do processo de desinfecção por fotólise e fotocatalise está relacionada com o tipo/faixa de radiação empregada. Lanao et al. (2012) avaliaram a inativação do microrganismo *Enterococcus sp* em água de abastecimento por fotólise e fotocatalise e verificaram que sob radiação UVA (315-400 nm) não houve inativação após desinfecção por fotólise, sendo que a fotocatalise se mostrou altamente eficiente. Quando se trabalhou com as radiações UVA e UVB (280-314 nm) juntas, a fotólise foi mais eficiente na inativação deste microrganismo com redução de 7,6 unidades logarítmica nas unidades formadoras de colônias contra 5,5 para a fotocatalise. Segundo o espectro de emissão da lâmpada usada neste trabalho, a radiação UV utilizada foi do tipo UVA, além da radiação visível (530-610 nm), e neste caso a fotocatalise foi ligeiramente superior à fotólise.

Segundo Huang et al. (2000), na desinfecção por fotocatalise ocorre a oxidação dos componentes celulares dos microrganismos pelo ataque das células pelos radicais hidroxilas, gerados na superfície do catalisador. A ação fotocatalítica aumenta progressivamente a permeabilidade celular, permitindo o efluxo livre do conteúdo intracelular, que conduz finalmente à morte celular. Além da possibilidade das partículas livres de TiO₂ penetrarem nas células danificadas e pelo ataque direto aos compostos intracelulares acelerarem a morte celular. Este fato não é observado neste trabalho, uma vez que o catalisador está imobilizado em esferas de vidro.

Durante o processo de desinfecção por fotólise, ocorre a oxidação dos componentes celulares dos microrganismos pela absorção direta da radiação UV pelas células, o que causa danos à parede celular, à membrana citoplasmática e, principalmente, ao DNA desses microrganismos. Após o DNA ter sido exposto à radiação UV, ocorre a formação de dímeros de pirimidina, os quais devem ser removidos por enzimas específicas de reparo intracelular. Caso isso não aconteça, a replicação do DNA pode ser inibida ou alterada, causando mortes ou mutações.

Dependendo da intensidade/dose da radiação UV aplicada, os danos aos microrganismos podem ser letais, levando-os à morte, ou subletais, ocasionando apenas mutações que podem ser recuperadas (autocapacidade de regeneração dos microrganismos). O processo enzimático de fotorreativação que resulta na remoção dos olímeros do DNA ocorre na presença de radiação entre 310-480 nm e no escuro também (CORDEIRO et al., 2004).

Após os testes de fotólise e fotocatalise por 3 h, as amostras dos Efluentes 1 e 4, após higienização, foram armazenadas parte em temperatura ambiente por 12 dias e parte em geladeira ($\approx 5^{\circ}\text{C}$) por 19 dias e reanalisadas. Verificou-se que, em todas as amostras mantidas em temperatura ambiente, houve reaparecimento dos microrganismos em concentração superior à inicial ($\approx 220.10^5 \text{ UFC.mL}^{-1}$), enquanto que nas amostras que permaneceram em geladeira, esse crescimento não foi observado. Estes resultados indicam que a dose de radiação UV durante 3 h não foi suficiente para destruir completamente os microrganismos, os quais puderam se recuperar, pois, após um período de estresse, os microrganismos entram num estado latente (de não-crescimento) e, após um período no escuro, eles podem retomar sua capacidade de crescimento e retornar à condição inicial de crescimento (LANAO et al., 2012).

O ressurgimento de microrganismos em esgoto sanitário após desinfecção por fotólise e fotocatalise com TiO_2 também foi estudado por Melián et al. (2000). Os autores verificaram que após ambos os tratamentos houve o reaparecimento dos microrganismos, mas principalmente após a fotólise, cuja eficiência foi menor, o que possibilitou o crescimento e a reativação microbiana.

Os resultados evidenciaram que a fotocatalise se apresentou relativamente mais eficiente que a fotólise na desinfecção dos Efluentes 1 e 4 durante 3 h. No entanto, considerando que a diferença não foi tão significativa, mas, principalmente, pensando na praticidade da aplicação apenas da radiação UV como método de desinfecção num processo industrial, optou-se por realizar apenas testes de desinfecção por fotólise em tempos maiores (6 h), uma vez que os efluentes se mostraram altamente contaminados e que quanto maior o tempo de incidência de radiação UV, maior a probabilidade de ocorrer danos letais aos microrganismos.

Para avaliar a influência da temperatura de armazenamento das amostras de água sobre o crescimento microbiano, inicialmente, as amostras de cada um dos quatro efluentes foram divididas em duas partes, uma parte foi mantida em geladeira ($\approx 5^{\circ}\text{C}$) por 24 h e a outra à temperatura ambiente ($\approx 20^{\circ}\text{C}$) pelo mesmo período de tempo. Após 24 h, ambas as amostras foram submetidas ao processo de desinfecção por fotólise durante 6 h.

Os resultados da contagem de microrganismos em placas para o Efluente 1 antes e após a desinfecção durante 6 h podem ser observados na Tabela 3.

TABELA 3 – CONTAGEM DE MICRORGANISMOS PARA O EFLUENTE 1 DESINFETADO DURANTE 6 H.

Condições	UFC.mL ⁻¹				
	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
Inicial	Inc.	Inc.	169	0	0
Inicial após 24 h (T20)	Inc.	Inc.	Inc.	60	0
Inicial após 24 h (T5)	Inc.	Inc.	58	0	0
Fotólise (T20)	75	38	0	0	0
Fotólise (T5)	0	0	0	0	0

T20 – Temperatura ambiente ($\approx 20^{\circ}\text{C}$).

T5 – Temperatura de geladeira ($\approx 5^{\circ}\text{C}$).

Inc. – Incontável (mais de 300 UFC.mL⁻¹ (BRASIL, 2003)).

Verifica-se que o Efluente 1 apresentava-se altamente contaminado (em torno de $16.900 \text{ UFC.mL}^{-1}$), sendo que a contagem de colônias na amostra inicial só foi possível na diluição 10^{-2} (Tabela 3). Essa amostra do Efluente 1 se mostrou quase 3 vezes mais contaminada que a outra amostra do mesmo efluente (Tabela 1), coletada em outro dia. Após 24 h, percebe-se que, na amostra exposta à temperatura ambiente, houve um crescimento microbiano significativo, sendo possível a contagem das colônias somente na diluição 10^{-3} (ficando em torno de $60.000 \text{ UFC.mL}^{-1}$), evidenciando a facilidade de proliferação dos microrganismos nesta condição ($T \approx 20^\circ\text{C}$). Enquanto que nas amostras que ficaram armazenadas em geladeira ($T \approx 5^\circ\text{C}$), houve leve redução no número de colônias (aproximadamente $5.800 \text{ UFC.mL}^{-1}$). Isso mostra que a temperatura afeta diretamente o crescimento microbiano, pois a exposição dos microrganismos a baixas temperaturas causou a morte ou inativação destes microrganismos, e que quanto maior a temperatura maior o crescimento dos microrganismos presentes nestes efluentes, evidenciando que esses são microrganismos do tipo mesófilos.

Após a desinfecção das amostras do Efluente 1, observou-se redução considerável (em três casas decimais) da contaminação por microrganismos (Tabela 3), principalmente na amostra armazenada em geladeira, cuja desinfecção teve 100% de eficiência, indicando que a exposição das amostras a temperaturas baixas facilita o processo de desinfecção por fotólise. Porém, considerando o elevado crescimento microbiano no efluente mantido à temperatura ambiente, o processo de desinfecção para esse caso também foi eficiente (99,8%), das $60.000 \text{ UFC.mL}^{-1}$ restaram apenas 75 UFC.mL^{-1} .

Os resultados da contagem de microrganismos em placas, após a desinfecção durante 6 h do Efluente 2 (1º Estágio), podem ser observados na Tabela 4.

TABELA 4 – CONTAGEM DE MICRORGANISMOS PARA O EFLUENTE 2 DESINFETADO DURANTE 6 H.

Condições	UFC.mL ⁻¹				
	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
Inicial	0	0	0	0	0
Inicial após 24 h (T20)	Inc.	181	30	0	0
Inicial após 24 h (T5)	0	0	0	0	0
Fotólise (T20)	0	0	0	0	0
Fotólise (T5)	0	0	0	0	0

T20 – Temperatura ambiente ($\approx 20^\circ\text{C}$).

T5 – Temperatura de geladeira ($\approx 5^\circ\text{C}$).

Inc. – Incontável (mais de 300 UFC.mL^{-1} (BRASIL, 2003)).

Observando-se os dados apresentados na Tabela 4, verifica-se que o Efluente 2 não se apresentava contaminado inicialmente. Como os efluentes foram coletados em dias diferentes e como a empresa foi comunicada dos resultados obtidos com os Efluentes 1 e 4, o sanitizante usado foi trocado pela empresa e como esperado este se mostrou eficaz. Na amostra mantida 24 h à temperatura ambiente, houve crescimento microbiano (em torno de $1.810 \text{ UFC.mL}^{-1}$), constatando-se que a maior temperatura propiciou o crescimento dos mesófilos. Na amostra mantida a 5°C , não houve a reprodução dos microrganismos, os quais foram mantidos inativos, pois esta não é a condição ideal para proliferação deste tipo de microrganismo.

Após o tratamento do Efluente 2, por fotólise durante 6 h, verifica-se que para a amostra que foi deixada à temperatura ambiente e que se mostrava contaminada (em torno de 1.810 UFC .

mL⁻¹) houve total desinfecção (Tabela 4), evidenciando assim a eficiência da fotólise (100%). Em relação à amostra mantida a 5°C, não houve alteração após o processo de desinfecção, uma vez que a amostra não se encontrava contaminada.

A partir dos resultados da contagem de microrganismos em placas antes e após a desinfecção do Efluente 3 (2º Estágio), durante 6 h, verificou-se que este efluente não se apresentava contaminado inicialmente, devido à utilização do novo sanitizante, e que houve pequeno crescimento microbiano (74 UFC.mL⁻¹) somente na amostra armazenada à temperatura ambiente por 24 h, porém esse crescimento não foi tão significativo quanto para o Efluente 2 (Tabela 4). Após o processo de desinfecção dessa amostra (Ef-3_T20), a fotólise novamente se mostrou altamente eficiente, descontaminando completamente a amostra mantida à temperatura ambiente.

Resultado semelhante foi obtido para o Efluente 4 (3º Estágio). Verificou-se que este efluente não se apresentava contaminado inicialmente e que mantendo-o refrigerado (T≈5°C) não houve crescimento microbiano. Ao expor a amostra do Efluente 4 à temperatura ambiente, houve condição propícia para o desenvolvimento dos microrganismos mesófilos, sendo determinada 110 UFC.mL⁻¹. Novamente, o processo de desinfecção por fotólise se mostrou altamente eficiente, eliminando totalmente a carga microbiana após 6 h de irradiação UV.

Após os testes de fotólise durante 6 h, as amostras dos Efluentes 1 a 4 foram armazenadas, parte em temperatura ambiente e parte em geladeira (≈5°C), por 12 dias e reanalisadas. Na amostra do Efluente 1, após fotólise (T20), foi observado que os microrganismos que não foram eliminados pelo processo de desinfecção se multiplicaram, enquanto que nas demais amostras não foi verificado o reaparecimento de microrganismos, indicando que quando a eficiência do processo é de 100% os danos causados aos microrganismos são irreversíveis.

4. CONCLUSÃO

Após submeter as diferentes amostras de águas residuais do processamento do soro de leite aos processos de desinfecção por meio da fotólise e fotocatalise, verificou-se a elevada eficiência destes processos, sendo obtidas reduções significativas no número de colônias formadas e até mesmo a eliminação completa da carga microbiana após 6 h de irradiação UV.

Observou-se que a temperatura é um fator determinante no crescimento dos microrganismos, evidenciando que os microrganismos presentes nestes efluentes eram mesófilos e a necessidade de troca periódica do sanitizante para que os microrganismos não se tornem resistentes a esse material de desinfecção.

Quanto maior a dose de radiação UV, maior os danos letais ocasionados aos microrganismos, sendo obtida desinfecção total dos quatro efluentes após fotólise por 6 h. Deve-se ressaltar, ainda, que quanto maior a carga microbiana, menor é a eficiência do processo, ou seja, quanto maior a carga microbiana maior deve ser a dose de radiação UV (maior o tempo de exposição) para que se possa obter a desinfecção completa dos efluentes.

A aplicação da fotólise e da fotocatalise usando amostras de modelos simples e focando na degradação de compostos puros individuais tem se mostrado altamente eficiente, mas, neste estudo, essa elevada eficiência também foi observada para amostras reais, de alta complexidade, evidenciando que esses processos podem ser utilizados como métodos de desinfecção satisfatórios, possibilitando à empresa a reutilização destes efluentes, sem qualquer carga microbiana em seu processo.

5. AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à empresa SOORO pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho e a Degussa/EVONIK pelo fornecimento da amostra de TiO₂ P25.

REFERÊNCIAS

- ASSALIN, M. R. **Aplicação da fotólise heterogênea na desinfecção de águas contaminadas com *Escherichia coli***. 2001. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Comissão de Pós-Graduação de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- BILOTTA, P.; KUNZ, A. Swine manure post-treatment Technologies for pathogenic organism inactivation. **Eng. Agríc.**, v. 33, n. 2, p. 422-431, 2013.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Instrução Normativa n. 62, Métodos Analíticos Oficiais para Análises Microbiológicas para Controle de Produtos de Origem Animal e Água, de 26 de Agosto de 2003. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 18 Set. 2003.
- CORDEIRO, A. C. S.; LEITE, S. G. F.; DEZOTTI, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 869-694, 2004.
- DE BRITES-NÓBREGA, F. F. et al. Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal. **J. Hazard. Mater.**, v. 263P, p. 61-66, 2013.
- FERREIRA FILHO, S. S. **Processos de membrana**, Escola Politécnica da USP. Disponível em: <200.144.189.97/phd/LeArq.aspx?id_arq=2392>. Acesso em: 26 Jul. 2014.
- FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.
- GUERRA FILHO, D. Águas residuárias: uma alternativa racional de uso. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, ano 1, n. 1, Jul. 2006. Disponível em: <http://www.unifoa.edu.br/pesquisa/caderno/edicao/01/17.pdf>. Acesso em: 02 Ago. 2014.
- HUANG, Z. et al. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 130, p. 163-170, 2000.
- LANAO, M. et al. Inactivation of *Enterococcus sp.* by photolysis and TiO₂ photocatalysis with H₂O₂ in natural water. **Sol. Energy**, v. 86, p. 619-625, 2012.
- MELIÁN, J. A. H. et al. The photocatalytic disinfection of urban waste waters. **Chemosphere**, v. 41, p. 323-327, 2000.
- REINALDO, M. V. A. A. **Avaliação do processo fotocatalítico na desinfecção de efluentes anaeróbios de águas residuárias**. 2006. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2006.

RENGIFO-HERRERA, J. A. et al. TiO_2 photocatalytic inactivation under simulated solar light of bacterial consortia in domestic wastewaters previously treated by UASB, duckweed and facultative ponds. **Quim. Nova**, v. 33, n. 8, p. 1636-1639, 2010.

RODRIGUES, C. P.; ZIOLLI, R. L.; GUIMARÃES, J. R. Inactivation of *Escherichia coli* in water by TiO_2 -assisted disinfection using solar light. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.18, n. 1, p. 126-134, 2007.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; VIEIRA, E. M. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água. **Química Nova na Escola**, n. 17, p. 8-12, 2003.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS POROSAS PLANAS UTILIZANDO A TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES

Flávia Fernanda Mayumi Susuki¹, Akira Ito², Eneida Sala Cossich³, Paulo Roberto Paraíso⁴, Rosângela Bergamasco⁵

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Processos de separação

RESUMO

O presente trabalho é apresentado de forma a fornecer informações pertinentes da síntese de membranas poliméricas porosas planas sintetizadas com o emprego da técnica de Inversão de Fases. Com a significativa redução dos custos de membrana e dos sistemas com membranas, a aplicação dessa tecnologia tem se expandido cada vez mais. No entanto, há vários importantes fatores envolvidos na síntese de uma membrana desejada. Assim, esses fatores devem ser levados em consideração ao selecionar a técnica de síntese, bem como, o material e o destino final de aplicação, os quais, são abordados nesse trabalho para a síntese de membranas com a técnica especificada.

Palavras-chave: Membrana polimérica; Síntese; Inversão de fase; Caracterização.

1 Especialista em Gestão Ambiental, mestre em Engenharia Química, doutoranda sanduíche em Engenharia Química – e-mail: <flaviafmayumi@yahoo.com.br>.

2 Mestre em Engenharia Química, doutor e professor do Departamento de Engenharia de Química de Tokyo Institute of Technology – TOKODAI, Japão – e-mail: <aito@eng.niigata-u.ac.jp>.

3 Mestre em Ciências de Alimentos, doutora e professora do Departamento de Engenharia de Química da UEM – e-mail: <eneida@deq.uem.br>.

4 Mestre em Engenharia de Produção, doutor e professor do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: <paulo@deq.uem.br>.

5 Mestre em Ciências de Alimentos, doutora sanduíche em Engenharia Química, pós-doutora e professora do Departamento Departamento de Engenharia de Química da UEM – e-mail: <rosangela@deq.uem.br>.

ABSTRACT

The present work is presented so as to provide relevant information about the synthesis of flat porous polymeric membranes synthesized with the technique of Phases Inversion. With the significant reduction in the cost of membrane and membrane systems, the application of this technology has expanded increasingly. However, there are several important factors involved in the synthesis of a desired membrane. Therefore, these factors should be taken into consideration when selecting the synthesis technique, the material and the final destination of the application, which are approached in this work for the synthesis of membranes with the specified technique.

Keywords: Polymer membrane; Synthesis; Phase inversion; Characterization.

1. INTRODUÇÃO

As membranas estão presentes em vários sistemas biológicos, desempenhando as mais variadas funções no transporte de compostos por meio de uma força motriz. Dessa forma, as membranas sintéticas surgem como uma tentativa de imitar uma natural, quanto à sua seletividade e permeabilidade. Assim, uma membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que restringe, totalmente ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT et al., 2006).

O desenvolvimento dos processos de separação com membranas (PSM) e suas aplicações industriais apresentam inúmeras vantagens, como a realização de forma contínua com baixo consumo energético e a facilidade em ser combinado com outros processos de separação (POLETTTO et al., 2012). Por isso, membranas estão sendo utilizadas amplamente, não somente nos novos e diferentes processos de separação em engenharia química, mas também na substituição dos processos de separação já existentes e nas tecnologias de purificação (KOCHERGINSKY et al., 2007). Dessa forma, por sua versatilidade, as membranas são amplamente utilizadas em processos de separação nas indústrias de alimentos, químicas, farmacêuticas, têxteis (BRANZINHA; CRESPO, 2010), tratamento de água e efluente (BALDASO et al., 2011).

Segundo Mierzwa et al. (2008), com a significativa redução dos custos de membrana e dos sistemas com membranas, bem como da operacionalidade associada, não há dúvidas de que o processo com membranas seja uma tecnologia emergente. Por esse motivo, a busca por tecnologias cada vez mais eficazes no tratamento de águas e efluentes fez com que o desenvolvimento de membranas desempenhasse um papel importante nos processos de separação (THÜRMER, 2010).

Atualmente, no campo da síntese de membranas, tem se intensificado a busca ou o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, com diferentes estruturas dos polímeros convencionais, que possam gerar a maior tendência de aumentar o fluxo de água através da membrana a pressões reduzidas, de melhorar a retenção dos materiais dissolvidos ou em suspensão com aumento na seletividade e vida útil (VAINROT et al., 2008; TANG et al., 2009). Um exemplo disso é a classe de polímeros identificados como Polímeros Inteligentes (“smart polymers” ou “intelligent polymers”), segundo Wang; Zhou (2011) e Maharjan (2008), que são conhecidos pela capacidade de responder a diversos estímulos externos de maneira rápida, ampla e reversível (KUMAR et al., 2007). Os estímulos, de acordo com Roy et al. (2010) e Gupta

et al. (2002), podem ser: físicos (temperatura, campo elétrico ou magnético e luz), químico (pH e força iônica) ou bioquímico (específicas enzimas e antígenos). A resposta aos estímulos geralmente envolve mudanças em suas dimensões físicas, propriedades ópticas, comportamento de intumescimento, resistência mecânica, elétrica e magnética etc., bem como permeabilidade a solutos (ALMEIDA et al., 2012; NIE et al., 2012).

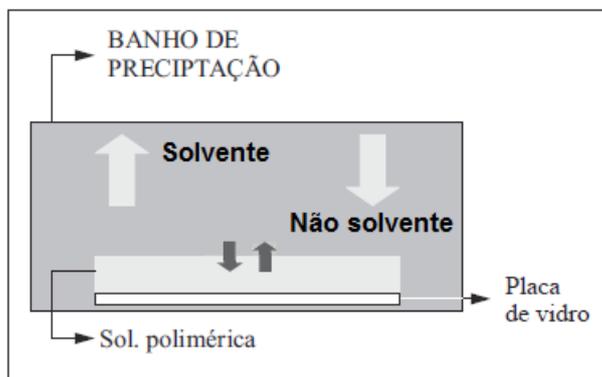
Dessa forma, a seleção do material certo para a síntese de membrana não é um trabalho fácil (FERRANTE, 2005). Para isso, primeiramente, as condições de operação devem ser caracterizadas, uma vez que estas ditarão as propriedades requeridas do material. Raramente um material possuirá uma combinação máxima ou ideal de propriedades. Mas para isso, muitas vezes, é necessário sacrificar alguma importante propriedade em favor de outra. O exemplo clássico envolve resistência mecânica e ductilidade: normalmente, um material com uma alta resistência mecânica terá apenas uma limitada ductilidade. Em tais casos, um compromisso razoável entre duas ou mais propriedades pode ser necessário. Uma segunda consideração de seleção é a possibilidade de qualquer deterioração de alguma propriedade do material ocorrer durante a operação. Por exemplo, significativas reduções na resistência mecânica que podem ser causadas pela exposição a temperaturas elevadas ou ambientes corrosivos. Finalmente, a consideração mais relevante, provavelmente, é a da economia (CALLISTER, 2006).

Entretanto, a escolha do material utilizado é fator primordial no desenvolvimento de membranas e são vários os fatores que deverão ser levados em consideração em uma seleção: propriedades hidrofóbicas, propriedades hidrofílicas, resistência mecânica, resistência química, resistência térmica, capacidade de recuperação, estabilidade dimensional e custo (SOUZA et al., 2008).

Além disso, é desejável a obtenção de novos métodos de fabricação de membrana, que permitam a criação de uma estrutura adequada para um fim específico e sejam adaptáveis a uma larga variedade de materiais (CASIS et al., 2010). Membranas poliméricas microporosas podem ser obtidas por vários métodos, tais como: inversão de fase, sinterização, estiramento ou gravação (HABERT et al., 2006).

A técnica de inversão de fases é muito utilizada para a obtenção de membranas microporosas simétricas e assimétricas (YOUNG et al., 2002), sendo amplamente utilizada no preparo de membranas comerciais e permite a obtenção de membranas com diferentes tipos de morfologia e propriedades de transporte (LOEB; SOURIRAJAM, 1962). Nesse processo, o filme polimérico é imerso em um banho de precipitação constituído de um não solvente, ou uma mistura solvente/não solvente, miscíveis em todas as proporções (Figura 1). Dessa maneira, ocorre a desestabilização termodinâmica da mesma solução, desencadeando-se a sua precipitação (RAHIMPOUR et al., 2009). Essa desestabilização da solução polimérica, segundo Leite et al. (2009), é fornecida para a formação da membrana porosa, pela transferência de massa entre a solução polimérica e o banho de precipitação (difusão e a contradifusão do solvente). Desse modo, o mecanismo da transferência de massa entre o solvente e o não solvente, conforme Carvalho (2001), é um fator determinante na morfologia das membranas e para a compreensão dos fenômenos envolvidos na sua síntese.

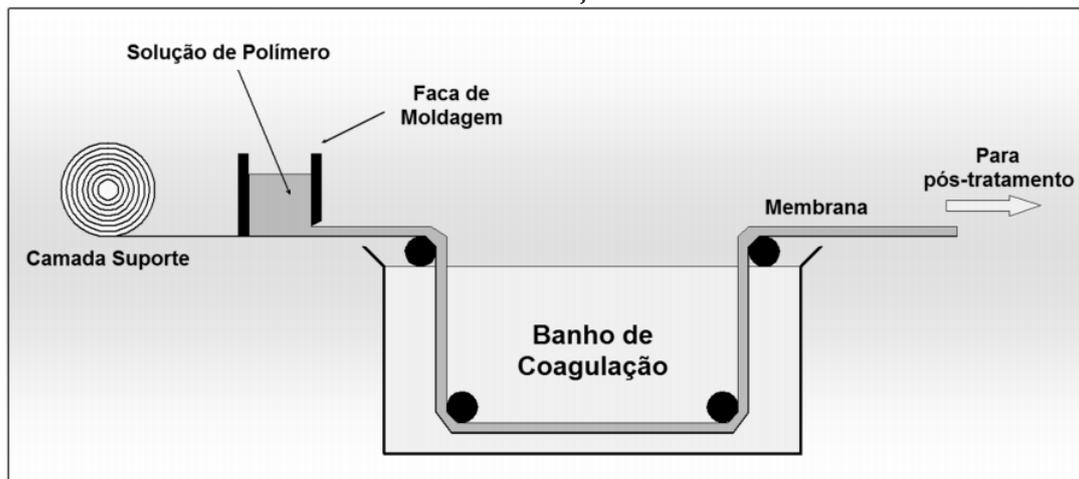
FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES POR PRECIPITAÇÃO POR IMERSÃO



FONTE: ADAPTADO DE CARVALHO ET AL. (2001)

A inversão de fases por imersão-precipitação consiste no espalhamento da solução polimérica sobre um substrato plano (Figura 2), utilizando-se uma faca de moldagem que limita a espessura do filme. O substrato contendo o filme da solução pode ser imerso imediatamente no banho de coagulação ou pode permanecer algum tempo exposto à atmosfera para saída de componentes voláteis, levando a um aumento da concentração do polímero na superfície externa, ou absorção de vapor (PEISINO, 2009).

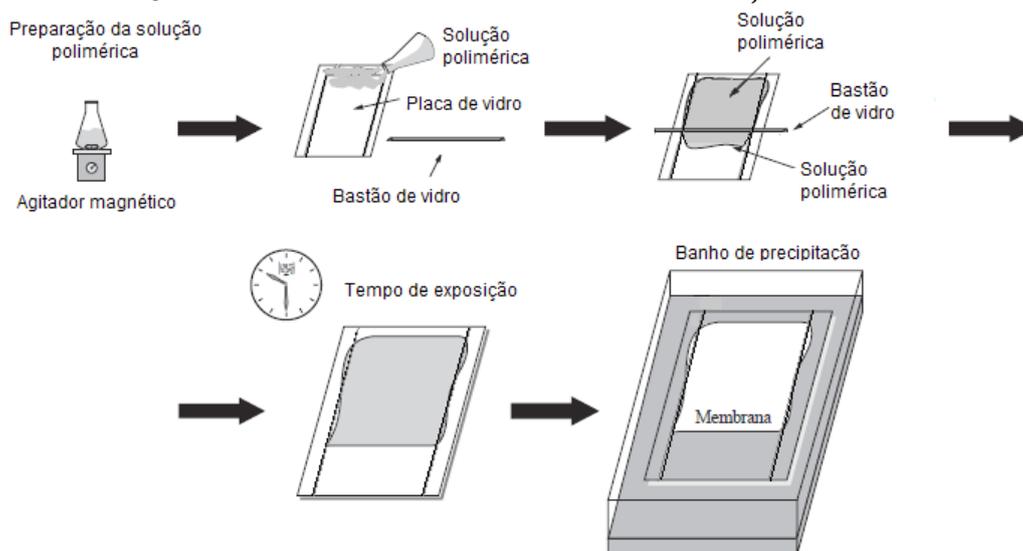
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DO PROCEDIMENTO DA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES POR PRECIPITAÇÃO POR IMERSÃO



FONTE: MIERZWA (2014)

Entretanto, Thürmer et al. (2010) e Susuki et al. (2012) utilizaram um bastão de vidro (que pode ser substituído por uma faca de espalhamento) para efetuar o espalhamento da solução polimérica sobre um substrato plano (suporte de poliéster), com o auxílio de um fio-guia colocado sobre o suporte (Figura 3) fixo em uma placa de vidro.

FIGURA 3 - ETAPAS DO ESPALHAMENTO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA



FONTE: ADAPTADO DE CARVALHO ET AL. (2001)

O preparo de membranas poliméricas por essa técnica permite a obtenção de estruturas distintas que podem alterar significativamente a sua eficiência, pois pequenas variações nas condições de síntese de uma membrana podem ocasionar significativa variação em sua morfologia (PEISINO, 2009). Há parâmetros que influenciam a estrutura da membrana, tais como: espécie do polímero, características do solvente e não solvente, composição da solução polimérica e do banho de coagulação, processo de solidificação do polímero, localização da região de separação de fases, temperatura da solução polimérica e do banho de coagulação e tempo de evaporação (MULDER, 2000), bem como da presença ou não de aditivos e da espessura do filme polimérico (TÜRMEER et al., 2010). Por esses aspectos, a maioria das membranas sintéticas comerciais é produzida a partir de materiais poliméricos com as mais variadas características químicas e físicas (PEISINO, 2009). Dessa forma, as condições empregadas na técnica de precipitação por imersão podem causar importantes efeitos sobre a formação das características morfológicas e propriedades funcionais da membrana sintetizada (KHAYET; MATSUURA, 2011; FIGUEREDO et al., 2009), devido à influência de vários parâmetros termodinâmicos e cinéticos envolvidos (FIGUEREDO et al., 2009). Assim, membranas usadas atualmente em muitas aplicações, como a microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e como suporte para membranas compósitas, são obtidas, utilizando-se a técnica de inversão de fase (BELLINCANTA et al., 2011).

A viabilidade em escala industrial dos processos de separação por membranas depende, por exemplo, da escolha adequada da membrana para o processamento de um determinado produto (LAWRENCE et al., 1997). Nos processos com membranas porosas, a seletividade é definida pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana (HABERT et al., 2006). Assim, o tamanho do poro define, em princípio, a capacidade seletiva da membrana (MOURA et al., 2007). A morfologia da membrana e o tipo de material que a constitui são importantes quesitos para definir a sua aplicação e a eficiência de separação (FIGUEREDO et al., 2009). Desse modo, as membranas porosas industriais distinguem os processos de separação, com base na pressão a ser utilizada e na massa molar dos solutos a serem separados. A microfiltração utiliza pressões inferiores a 0,2 MPa e separa moléculas entre 0,025-10 μm ; a ultrafiltração utiliza pressões acima de 1,0 MPa e geralmente separa partículas de peso molecular entre 1 e 300 KDa; a nanofiltração utiliza pressões entre 1 e 4 MPa e separa partículas de massa

molar entre 350 e 1000 Da e a osmose reversa utiliza pressões entre 4 e 10 MPa e concentra partículas com massa molar de corte menor que 350 Da (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

Um dos aspectos mais importantes no estudo de membranas é o desenvolvimento de materiais que apresentem alta eficiência de retenção para uma dada aplicação, com alto fluxo de permeado e que resistam às pressões de trabalho. Por isso, a caracterização da estrutura obtida é fundamental para que se possam definir as variáveis inerentes ao processo, que levam à obtenção do material desejado (THÜRMER, 2010). Portanto, as membranas podem ter estruturas diferenciadas que podem ser, normalmente, caracterizadas por dois tipos de parâmetros: morfológicos e relativos às suas propriedades de transporte. No caso das membranas porosas, são características relevantes à distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura. O transporte dos constituintes, através da membrana, ocorre por fluxo convectivo criado por um diferencial de pressão nos poros (BAKER, 2012), que pode ser influenciado por fenômenos inerentes ao processo com membranas, tais como: polarização de concentração, formação de uma camada como um depósito e fouling. Esses fenômenos são causados pela formação de camada do soluto na interface membrana/solução, que oferece uma resistência ao fluxo de permeado e altera a seletividade da membrana (MIRANDA et al., 2013)

Segundo Lima et al. (2008), a produção de membranas que visa à seletividade é variada. Por essa razão, elas podem ser também obtidas por meio da modificação do tamanho dos poros ou pela alteração das propriedades físico-químicas dos componentes poliméricos das membranas.

Para sintetizar uma membrana com alta produtividade, esta tem que possuir uma pele extremamente fina, apresentando uma estreita distribuição de tamanho de poros para que seja possível combinar seletividade elevada e baixa resistência ao transporte; estar suportada por uma subcamada porosa que não ofereça resistência significativa ao transporte; ter resistência química e mecânica no meio ao qual é submetida; e, para que seja competitiva no mercado, deve possuir baixo custo de produção (CHUNG et al., 1997).

Entretanto, o grande desafio dos pesquisadores é produzir membranas com essas características, ou seja, com esse tipo de morfologia sem gerar defeitos (grandes poros), principalmente na pele. Com essa finalidade, foram desenvolvidas, nos últimos anos, variações da técnica de imersão-precipitação, como o processamento simultâneo de duas soluções poliméricas (CARVALHO et al., 2001) e a técnica de banho duplo de precipitação (PEISINO, 2009), que permitiu o preparo de membranas sem defeitos e com alta produtividade.

2. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS POROSAS

Determinar o tipo do polímero e a sua concentração na solução polimérica é essencial para a obtenção de uma membrana com características desejadas para uma finalidade de aplicação específica. Qualquer que seja a técnica empregada no preparo das membranas é necessária a sua caracterização para conhecer a estrutura, a fim de entender melhor os fenômenos envolvidos no PSM.

Ao caracterizar uma membrana porosa, relaciona-se a propriedade desta com a espessura, a porosidade, o diâmetro médio dos poros, a sua permeabilidade, a identificação e caracterização dos constituintes (TÜRMER et al., 2010). Porém, a determinação do caráter hidrofílico ou hidrofóbico das membranas também é importante para estudar certos parâmetros

relativos às suas propriedades de transporte. Assim, essas características estão relacionadas com o emprego do material de que é feito a membrana e da técnica de síntese utilizada.

A espessura pode ser determinada pela característica da face de espalhamento que limita a espessura do filme (PEISINO, 2009), bem como, da medida do diâmetro do fio-guia, colocado sobre o suporte de poliéster, onde a solução polimérica é espalhada (THÜRMER et al., 2010; SUSUKI et al., 2012).

A relação existente entre a parte sólida e os poros da membrana é denominada porosidade, isto é, pode ser considerada como a quantidade de vazios em sua estrutura. No caso da porosidade, segundo Wang et al. (2009), esta pode ser determinada, pela imersão das membranas em n-octanol durante 24 horas e calculada pela Equação 1.

$$\varepsilon = \frac{\frac{m_b}{\rho_b}}{\frac{m_b}{\rho_b} + \frac{m_p}{\rho_p}} \times 100\% \quad (1)$$

onde, m_p é a massa inicial da membrana (g), m_b é a massa absorvida de n-octanol (g), ρ_p é a densidade da membrana (g.cm^{-3}) e ρ_b a densidade do n-octanol (g.cm^{-3}).

A seletividade depende da distribuição dos diâmetros dos poros (TUNG et al., 2014) e a sua determinação é de fundamental importância para a sua caracterização. No entanto, não se encontram membranas com diâmetros de poros únicos e sim com uma certa distribuição em torno de um diâmetro médio. Por esse motivo, utiliza-se uma equação para se estimar o raio médio de poros, como a de Ferry-Renkin (FERRY, 1936), Equação 2,

$$R(\%) = \left[1 - 2 \times \left(1 - \frac{a}{r} \right)^2 + \left(1 - \frac{a}{r} \right)^4 \right] \quad (2)$$

onde R é o grau de retenção da proteína (%); a é o raio da proteína; r o raio médio dos poros da membrana.

O material que atravessa a membrana é quantificado pela sua permeabilidade. O mecanismo de transporte é o do fluxo capilar convectivo, em que cada poro é assimilado a um capilar e a soma de todos os escoamentos fornece o fluxo total (DUCLERT, 1989). Dessa forma, segundo Bellincanta et al. (2011), o fluxo pode ser calculado pela Equação 3,

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (3)$$

onde J é o fluxo de água ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), V é o volume permeado (L), A é a área da membrana (m^2) e Δt é o tempo de permeação (h).

A identificação dos compostos pode ser determinada por meio da Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), que é uma ferramenta muito importante no estudo de membranas poliméricas, por medir o nível vibracional de moléculas. Dessa forma, essa análise

tem uma larga faixa de aplicações que vai desde a análise de moléculas pequenas até sistemas complexos como células e tecidos (BERTHOMIEU; HIENERWADEL, 2009). Ela é uma das espectroscopias vibracionais e sofreu grandes avanços, principalmente pelo fato de que os espectrômetros de infravermelho são facilmente encontrados na maioria dos laboratórios de pesquisa, pela possibilidade de usar a amostra em estado sólido amorfo ou cristalino, soluções aquosas, solventes orgânicos, filmes, pastilhas de KBr e membranas (MANTSCH; CHAPMAN, 1995; FORATO et. al., 1998; COLNAGO, 1991). Assim, o método de FTIR avalia os compostos presentes em sua estrutura e a possível interação entre eles, por meio da observação do deslocamento de bandas características de seus grupos funcionais, bem como da razão entre as áreas das bandas e a área total do espectro, ou a área entre duas bandas determinadas.

A caracterização dos constituintes pode ser determinada pelo método de Potencial Zeta que reflete o potencial de superfície das partículas, o qual é influenciado pelas mudanças na interface com o meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de espécies iônicas presentes no meio aquoso de dispersão (MAGENHEIM; BENITA, 1991).

Portanto, o campo da síntese de membranas tem intensificado a busca ou o desenvolvimento de novos materiais poliméricos com diferentes estruturas dos polímeros convencionais, que possam gerar maior tendência de aumentar o fluxo de água através da membrana a pressões reduzidas, de melhorar a retenção dos materiais dissolvidos ou em suspensão com aumento na seletividade e vida útil (VAINROT et al., 2008; TANG et al., 2009). Assim, é de grande importância a escolha adequada do material da membrana, porém a eficiência global do processo de síntese da mesma depende também de outros quesitos que influenciam na sua propriedade final.

3. CONCLUSÃO

Com o intuito de se desenvolver uma barreira seletiva como uma opção no processo de separação de constituintes, as membranas sintéticas surgem como uma tentativa de imitar uma natural, quanto à sua seletividade e permeabilidade. Por apresentar inúmeras vantagens e com a redução de custos associados à tecnologia de membranas, o processo com membranas tornou-se uma tecnologia emergente. Dessa forma, o campo da síntese de membranas tem intensificado o interesse pela busca por novos materiais poliméricos com diferentes estruturas daqueles convencionais, bem como por técnicas de produção para obtê-las com maior eficiência, de forma que proporcione maior fluxo de água com significativa seletividade a pressões reduzidas.

As membranas poliméricas microporosas podem ser obtidas por vários métodos, porém é a técnica de inversão de fase mais utilizada para se produzir membranas microporosas simétricas e assimétricas. A preferência para o emprego da respectiva técnica é justificada por permitir que pequenas variações nas condições de síntese possibilitem a obtenção de membranas com diferentes tipos de morfologia e propriedades de transporte, afetando diretamente a sua eficiência.

Para selecionar uma membrana para uma finalidade de aplicação específica, é necessário caracterizá-la em termos de morfologia e propriedades de transporte. Dessa forma, qualquer que seja a técnica empregada no preparo das membranas é necessária a sua caracterização para conhecer a sua estrutura, a fim de entender melhor os fenômenos inerentes ao processo de separação por membranas (PSM). Assim, ao caracterizar uma membrana porosa, relaciona-

se a propriedade desta com a espessura, a porosidade, o diâmetro médio dos poros, a sua permeabilidade, a identificação e caracterização dos constituintes, bem como, a sua polaridade final.

Portanto, a eficiência global do processo de síntese de uma membrana polimérica porosa depende também de fatores que influenciam na sua propriedade final, como: seleção do material polimérico, emprego de aditivos, técnica de síntese utilizada e das condições adotadas.

4. AGRADECIMENTOS

Agradecemos às agências de fomento Capes, CNPq, FINEP e Fundação Araucária, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, H.; AMARAL, M. H.; LOBÃO, P. Temperature and pH stimulate-responsive polymers and their applications in controlled and self-regulated drug delivery. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, v. 02, n. 06, p. 01-10, 2012.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 3. ed. California: John Wiley & Sons, 2012.

BELLINCANTA, T. et al. Preparação e caracterização de membranas poliméricas a partir da Blenda Polissulfona/Poliuretano. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 229-232, 2011.

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynth. Res.*, v. 101, n. 2-3, p. 157-170, 2009.

ALDASSO, C.; BARROS, T.C.; TESSARO, I. C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. **Desalination**, Amsterdam, v. 278, p. 381-386, 2011.

BRANZINHA, C.; CRESPO, J. G. Membrane processing: Natural antioxidants from winemaking by-products. Elsevier - **Filtration & Separation**, v. 47, Issue 2, p. 32-35, Mar./Apr. 2010.

CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CARVALHO, R. B.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. Formação de membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para os processos de nanofiltração e osmose inversa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 65-75, 2001.

CASIS N. et al. Elaboration of Porous Polymeric Membranes from Colloidal Crystals. **Información Tecnológica**, v. 21, n. 1, p. 3-8, 2010.

COLNAGO, L. A. Desvendando os mistérios da vida molecular. **Ciência Hoje**, São Paulo, v. 13, p. 24-29, 1991.

CHUNG, T. S.; TEOH, S.K.; HU, X. Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 133, p. 161-175, 1997.

DUCLERT, F. **Étude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane minérale microporeuse.** 1989. 170 f. Thèse (Doctorat)-Académie de Montpellier, USTL, Montpellier, 1989.

FERRANTE, M. Conceitos e metodologias de seleção de materiais. **Revista do Plástico Reforçado**, São Paulo, v. VI, n. 42, p. 24-29, 2005.

FERRY, J. D. Ultrafilter membranes and ultrafiltration. **Che. Rev.**, v. 18, n. 373, p. 373-455, 1936.

FIGUEREDO, A. K. M.; PEREIRA, C. C.; BORGES, C. P. Desenvolvimento de Membranas com Maior Resistência Mecânica para Aplicação em Biorreatores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2009, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia, 2009.

FORATO, L. A.; BERNARDES FILHO, R.; COLNAGO, L. A. Protein Structure in KBr Pellets by Infrared Spectroscopy. **Anal. Biochem.**, New York, v. 259, p. 136-141, 1998.

GUPTA, P.; VERMANI, K.; GARG, S. Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery. **Drug Discov. Today**, v. 7, n. 10, p. 569-579, 2002.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas.** Rio de Janeiro: COPPE/Escola piloto em engenharia química/UFRJ; E-papers, 2006.

KHAYET, M.; MATSUURA, T. **Membrane distillation: Principles and Applications.** The Netherlands: Elsevier, 2011.

KOCHERGINSKY, N.M.; YANG, Q.; SEELAM, L. Recent advances in supported liquid membrane technology. **ScienceDirect**, v. 53, p. 171-177, 2007.

KUMAR, A. et al. Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 10, p. 1205-1237, 2007.

LAWRENCE, N. D.; HICKEY, M. W.; IYER, M. Storage of ultrafiltration membranes: effect of various chemicals on performance. **The Australian Journal of Dairy Technology**, v. 52, p. 63-64, 1997.

LEITE, A. M. D. et al. Obtenção de membranas microporosas a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional. Parte 1: Influência da Presença da Argila na Morfologia das Membranas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 271-277, 2009.

LIMA, E. R. et al. Recuperação da solução de soda cáustica usada no tratamento do couro bovino na produção de gelatina. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 28, n.1, jan./mar. 2008.

LOEB, S.; SOURIRAJAM, S. Sea water desmineralization by means of an osmotic membrane. **Adv. Chem. Ser.**, v. 28, p.117, 1962.

MANTSCH, H. H.; CHAPMAN, D. **Infrared Spectroscopy of Biomolecules.** New York: John Wiley & Sons, 1995.

MAGENHEIM, B.; BENITA, S., Nanoparticle characterization: a comprehensive physicochemical approach. **STP Pharm. Sci.**, v. 1, p., 221-241, 1991.

MAHARJAN, P. Novel chromatographic separation – The potential of smart polymers. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 9, n. 2, p. 232-242, 2008.

- MIERZWA, J.C. **PHD 5053** – Processos de separação por membranas para tratamento de água e efluentes. 2014. Disponível em: <200.144.189.97/ phd/ LeArq.aspx?id_arq=6923 >. Acesso em: 28 abr. 2014.
- MIRANDA, J. dos S. de et al. Análise do teor de glicerol no processo de produção de biodiesel etílico de óleo de soja por ultrafiltração com membranas cerâmicas. **IX Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 9, n. 1, p. 193-199, 2013.
- MOURA, J. M. L. N. de et al. Reator de membrana enzimático e fluidos supercríticos: Associação de Processos. **Quim. Nova**, São Paulo , v. 30, n. 4, p. 965-969, 2007.
- MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. 564 p.
- NIE, P.; HE, X.; CHEN, L. Temperature-sensitive chitosan membranes as a substrate for cell adhesion and cell sheet detachment. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 23, n. 3, p. 447-453, 2012.
- PEISINO, A. I. **Membranas anisotrópicas densas para a remoção de CO₂ e H₂S do gás natural**. 2009. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)–Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, Rio de Janeiro, 2009.
- POLETTO, P. et al. Avaliação das características de transporte em membranas de poliamida 66 preparadas com diferentes solventes. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 273-277, 2012.
- RAHIMPOUR, A. et al. The effect of heat treatment of PES and PVDF ultrafiltration membranes on morphology and performance for milk. **Journal of Membrane Science**, v. 330, p. 189-204, 2009.
- ROY, D.; CAMBRE, J. N.; SUMERLIN, B. S. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. **J. Prog. Polym. Sci.**, v. 35, n. 278, 2010.
- SNAPE, J. B.; NAKAJIMA, M.; J. Processing of agricultural fats and oils using membranes technology. **Journal of Food Engineering**, v. 30, p.1, 1996.
- SOUZA, J. F. et al. Preparação e caracterização de membranas enantioseletivas se polissulfona com lipase imobilizada. **Revista Iberoamericana de Polímeros**. v. 9, n. 1, p. 36-53, 2008.
- SUSUKI, F. F. M. et al. Production and application of porous membrane for removal of contaminants in treated water. **Acta Scientiarum: Technology**, v. 34, n. 4, p. 421-425, Oct./Dec. 2012.
- TANG, Q. et al. Fabrication of a high-strength hydrogel with an interpenetrating network structure. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 346, Issues 1-3, p. 91-98, 20 Aug. 2009.
- TUNG, K. et al. Recent advances in the characterization of membrane morphology. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 4, p. 121-127, 2014.
- TÜRMER, M. B. et al. Preparação e caracterização de membranas assimétricas de Poli(Fluoreto de Vinilideno) suportadas em Poliéster- – I: Efeito do Tratamento Térmico nas Propriedades das Membranas. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 170-174, 2010.

THÜRMER, M. B. **Preparação e caracterização de membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) para uso em nanofiltração.** 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado em Materiais)- Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

VAINROT, N.; EISEN, M.S.; SEMITA, Y R. Membranes in desalination and water treatment. **MRS Bulletin**, v. 33, p. 16-20, 2008.

WANG, W.; ZHOU, M. Synthesis of intelligent polymer modified iron nanoparticles for DNAPL recovery. **Advanced Materials Research**, Shenzhen, v. 148-149, p. 1226-1229, 2011.

WANG, X. et al. **Formation mechanism and crystallization of poly(vinylidene fluoride) membrane via immersion precipitation method.** *Desalination*, v. 236, p.170-178, 2009.

YOUNG, T. H.; HUANG, J. H.; CHUANG, W. Y. Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process. **European Polymer Journal**, v. 38, Issue 1, p. 63-72, Jan. 2002.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PVDF/PMMA COM OS ADITIVOS KCl E LiCl

Flávia Fernanda Mayumi Susuki¹, Akira Ito², Eneida Sala Cossich³, Paulo Roberto Paraíso⁴, Rosângela Bergamasco⁵

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Processos de separação

RESUMO

O presente trabalho apresenta a síntese e caracterização de membranas poliméricas porosas assimétricas planas produzidas com dois diferentes aditivos: os sais KCl e LiCl. O processo utilizado na síntese foi o de Inversão de Fase, utilizando-se a solução polimérica constituída de 8 e 10% de Fluoreto de Polivinilideno (PVDF), 1% de Polimetacrilato de Metila (PMMA) e, como solvente, o N-N-Dimetilformamida. As membranas produzidas foram caracterizadas quanto ao grau de retenção das proteínas globulares BSA e γ -Globulina, estimativa do raio médio de poros, fluxo de água de osmose reversa e de soluções de 100 mg/L das respectivas proteínas globulares. Os resultados experimentais mostraram que as membranas sintetizadas com LiCl, em relação às sintetizadas com KCl, apresentaram maior grau de retenção de proteínas e de espessura, menores raio médio de poros e fluxos de permeado aquoso. Assim, é possível averiguar que membranas de mesma concentração polimérica produzidas com LiCl, nas mesmas condições físicas e operacionais, são mais seletivas e econômicas.

Palavras-chave: Membrana polimérica; Síntese; Inversão de fase; Caracterização.

1 Especialista em Gestão Ambiental, mestre em Engenharia Química, doutoranda sanduíche em Engenharia Química – e-mail: <flaviafmayumi@yahoo.com.br>.

2 Mestre em Engenharia Química, doutor e professor do Departamento de Engenharia de Química de Tokyo Institute of Technology – TOKODAI, Japão – e-mail: <aito@eng.niigata-u.ac.jp>.

3 Mestre em Ciências de Alimentos, doutora e professora do Departamento de Engenharia de Química da UEM – e-mail: <eneida@deq.uem.br>.

4 Mestre em Engenharia de Produção, doutor e professor do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: <paulo@deq.uem.br>.

5 Mestre em Ciências de Alimentos, doutora sanduíche em Engenharia Química, pós-doutora e professora do Departamento Departamento de Engenharia de Química da UEM – e-mail: <rosangela@deq.uem.br>.

ABSTRACT

This work involves the study of the synthesis and characterization of flat asymmetric porous polymer membranes produced with two different additives, KCl and LiCl salts. The process used in order to produce the membranes was the Phase Inversion using the polymer solution constituent of 8 and 10% Polyvinylidene Fluoride (PVDF), 1% Polymethyl Methacrylate (PMMA) and N-N-Dimethylformamide as a solvent. The membranes produced were characterized regarding the retention degree of BSA and γ -Globulin globular proteins, estimate of the average pore radius, water flow of reverse osmosis and of 100 mg/L solutions of these globular proteins. The membranes synthesized with LiCl showed a higher retention degree of protein and thickness, smaller average pore radius and aqueous permeate flows. Thus, it is possible to verify that membranes with same polymeric composition produced with LiCl, in the same physical conditions and operational are more selective and economic.

Key-words: Polymer membrane; Synthesis; Phase inversion; Characterization.

1. INTRODUÇÃO

As membranas estão presentes em vários sistemas biológicos, desempenhando as mais variadas funções no transporte de compostos por meio de uma força motriz. Dessa forma, as membranas sintéticas surgem como uma tentativa de imitar uma natural, quanto à sua seletividade e permeabilidade. Assim, uma membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que restringe, totalmente ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT et al., 2006).

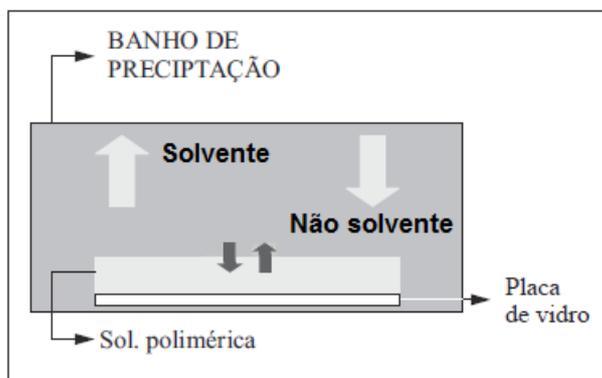
O desenvolvimento dos processos de separação por membranas (PSM) e suas aplicações industriais apresentam inúmeras vantagens, como a realização de forma contínua com baixo consumo energético e a facilidade em ser combinado com outros processos de separação (POLETTTO et al., 2012). Por isso, membranas estão sendo utilizadas amplamente, não somente nos novos e diferentes processos de separação em engenharia química, mas também na substituição dos processos de separação já existentes e nas tecnologias de purificação (KOCHERGINSKY et al., 2007). Dessa forma, por sua versatilidade, as membranas são amplamente utilizadas em processos de separação nas indústrias de alimentos, químicas, farmacêuticas, têxteis (BRANZINHA; CRESPO, 2010), tratamento de água e efluente (KHIDER et al., 2004; BALANNEC et al., 2005; BALDASSO et al., 2011).

O campo da síntese de membranas tem intensificado a busca ou o desenvolvimento de novos materiais poliméricos com diferentes estruturas polimérica que possam gerar a maior tendência de aumentar o fluxo de água através da membrana a pressões reduzidas, além de melhorar a retenção dos materiais dissolvidos ou em suspensão com aumento na seletividade e vida útil (VAINROT et al., 2008; TANG et al., 2009). Entretanto, as membranas poliméricas microporosas podem ser obtidas por vários métodos, tais como: inversão de fase, sinterização, estiramento ou gravação (HABERT et al., 2006).

A técnica de inversão de fases é muito utilizada para a obtenção de membranas microporosas simétricas e assimétricas (YOUNG et al., 2002), sendo amplamente utilizada no preparo de membranas comerciais e permite a obtenção de membranas com diferentes tipos

de morfologia e propriedades de transporte (LOEB; SOURIRAJAM, 1962). Nesse processo, o filme polimérico pode ser imerso em um banho de precipitação (Figura 1) constituído de um não solvente, ou uma mistura solvente/não solvente, miscíveis em todas as proporções. Dessa maneira, ocorre a desestabilização termodinâmica da mesma solução, desencadeando-se a sua precipitação (RAHIMPOUR et al., 2009). Essa desestabilização da solução polimérica, segundo Leite et al. (2009), é fornecida para a formação da membrana porosa, pela transferência de massa entre a solução polimérica e o banho de precipitação (difusão e a contradifusão do solvente). Desse modo, o mecanismo da transferência de massa entre o solvente e o não solvente, conforme Carvalho et al. (2001), é um fator determinante na morfologia das membranas e para a compreensão dos fenômenos envolvidos na sua síntese.

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES POR PRECIPITAÇÃO POR IMERSÃO



FONTE: ADAPTADO DE CARVALHO ET AL. (2001)

Assim, as membranas podem ter estruturas diferenciadas que podem ser, normalmente, caracterizadas por dois tipos de parâmetros: morfológicos e relativos às suas propriedades de transporte. No caso das membranas porosas, são características relevantes a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura. O transporte dos constituintes através da membrana ocorre por fluxo convectivo criado por um diferencial de pressão nos poros (BAKER, 2012) que pode ser influenciado por fenômenos inerentes ao processo com membranas, tais como, polarização de concentração, formação de uma camada como um depósito e fouling. Esses fenômenos são causados pela formação de camada do soluto na interface membrana/solução, que oferece uma resistência ao fluxo de permeado e altera a seletividade da membrana (MIRANDA et al., 2013).

Ribeiro et al. (2002) sintetizaram membranas de fluoreto de polivililideno (PVDF) e polisulfona (PSF), empregando o sal KCl como aditivo e utilizando a técnica de inversão de fases, para avaliar a remoção da cor e turbidez de efluente de indústria têxtil. Ribeiro et al. (2004) sintetizaram outras membranas de PVDF e de PSF, com o mesmo aditivo e técnica, para a potabilização da água contaminada com a bactéria *E. coli*. Porém, IDRIS; AHMED (2007) produziram membranas de polietersulfona (PES), empregando a respectiva técnica, utilizando o sal LiCl como aditivo.

Assim, tendo em vista a tecnologia de síntese de membranas microporosas assimétricas, objetivou-se produzir membranas de mesma concentração polimérica, utilizando a técnica de inversão de fases (nas mesmas condições físicas e operacionais). Dessa forma, as mesmas foram elaboradas com a adição de diferentes aditivos (sais KCl e LiCl), a fim de comparar efetivamente o desempenho das mesmas. Para isso, realizou-se a caracterização dessas em termos de grau de retenção de proteínas globulares (Albumina de Soro Bovino - BSA e γ -Globulina Bovina), raio

médio estimado dos poros, espessura e fluxo de permeado (água de osmose reversa, soluções de 100 mg/L de BSA e de γ -Globulina, individualmente).

2. METODOLOGIA

As membranas foram produzidas no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM) – Brasil e caracterizadas no Departamento de Engenharia Química de Tokyo Institute of Technology (TOKODAI) – Japão.

2.1. SÍNTESE DAS MEMBRANAS

Membranas poliméricas de ultrafiltração foram sintetizadas no trabalho de Susuki (2012). Semelhantemente ao procedimento de Susuki (2012), e utilizando materiais poliméricos na proporção de 8 e 10 % de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) e de 1% do polímero Polimetacrilato de Metila (PMMA), membranas foram sintetizadas neste estudo. Os reagentes com seu grau de pureza elevado, da marca ALDRICH, foram utilizados como recebidos para que as concentrações estipuladas fossem mais exatas possível.

O PVDF e o PMMA, juntamente com 1% do sal KCl ou com o sal LiCl, foram dissolvidos utilizando-se o agitador magnético ALLCROM e o N-N-Dimetilformamida como solvente. Dessa forma, obteve-se soluções poliméricas precursoras das membranas M1 e M3 (com o KCl) e M2 (com o LiCl).

Após a completa dissolução das respectivas soluções poliméricas, estas ficaram em repouso por 48h e foram espalhadas, com auxílio de uma placa de vidro, sobre um suporte de poliéster-polipropileno. Seguidamente, o conjunto foi imergido no não-solvente (água destilada) à temperatura ambiente (25°C) e seca à mesma temperatura. Posteriormente, as membranas foram acondicionadas em embalagens plásticas individualmente, sendo envolvidas preliminarmente por papel-toalha a fim melhorar a sua proteção.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

A caracterização das membranas foi realizada no DEQ/TOKODAI para a avaliação do seu desempenho quanto à retenção de soluto e determinação de espessura, bem como permeabilidade à água e às soluções aquosas.

a) Seletividade - grau de retenção de proteínas globulares

O grau de retenção é a medida da capacidade da membrana em reter moléculas. Sua determinação foi realizada a partir da utilização de duas moléculas proteicas indicadoras, segundo Baker (2012): Albumina de Soro Bovino – BSA (massa molecular de $67.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e γ -Globulina Bovino (com massa molecular de $150.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dessa forma, o grau de retenção é calculado pela Equação (1), conforme Poletto et al. (2012).

$$R(\%) = \left[1 - \left(\frac{C_p}{C_c} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

Sendo $R(\%)$ o grau de retenção; C_p a concentração da proteína em questão no permeado e C_c a concentração desse composto na alimentação. Para a determinação da concentração exata das soluções de alimentação e dos permeados obtidos, curvas padrões foram preparadas para cada proteína (Absorbância x Concentração), por meio dos resultados obtidos da leitura realizada pelo espectrofotômetro UV/VIS/NIR - JASCO - V 570. Assim, a leitura espectrofotométrica foi feita utilizando-se o Método Direto de Análise, segundo MED (2013), a 280 nm (em triplicata).

b) Raio médio dos poros

O raio médio dos poros de membranas de ultrafiltração é determinado a partir do $R(\%)$ de uma proteína globular com raio conhecido, utilizando-se a Equação 2 (FERRY, 1936).

$$R(\%) = \left[1 - 2 \times \left(1 - \frac{a}{r} \right)^2 + \left(1 - \frac{a}{r} \right)^4 \right] \quad (2)$$

Sendo $R(\%)$ o grau de retenção da proteína; a o raio da proteína; r o raio médio dos poros da membrana. Segundo Baker (2012), o raio nominal de BSA é de 3,2 nm e da γ -Globulina é de 4,2 nm. Assim, o raio médio dos poros de cada membrana foi obtido pela média dos resultados de raio encontrado, a partir do grau de retenção de cada proteína globular (BSA e γ -Globulina) com o seu respectivo raio nominal.

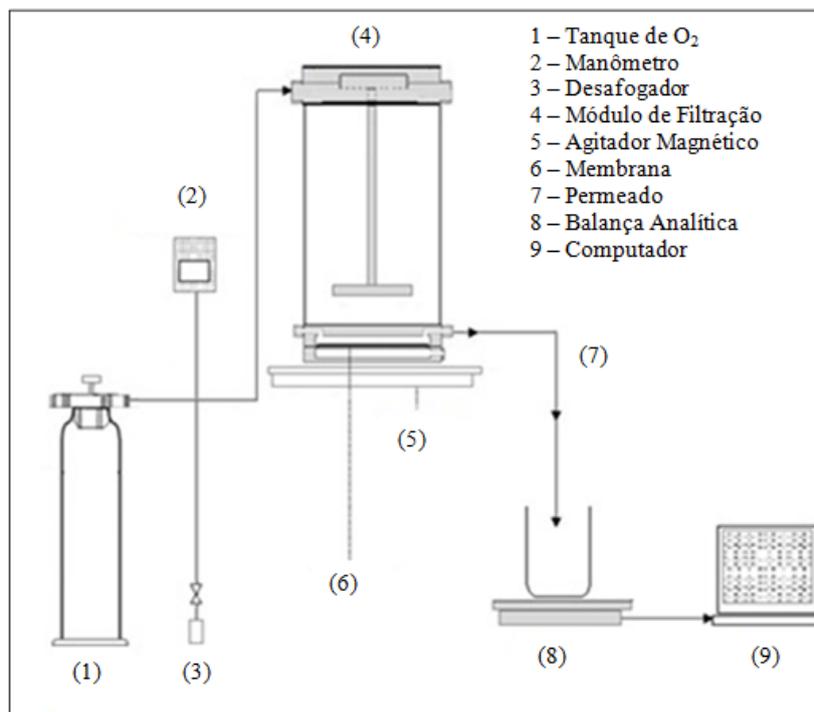
c) Espessura das membranas

As espessuras das membranas foram mensuradas usando-se o equipamento Elcometer 345, que é um medidor de espessura de películas. Esse equipamento consiste basicamente de uma chapa metálica em que as amostras foram sobrepostas, um sensor que realizava as medidas diretamente na amostra e de um visor que apresentava o resultado da espessura.

d) Determinação do fluxo de permeado

A Figura 2 apresenta o esquema de um sistema automatizado, no qual as membranas produzidas foram avaliadas com uma força motriz em torno de 0,05 Mpa, fornecida pelo tanque de O_2 (1) e medida por um manômetro digital (2). Para isso, uma válvula no respectivo tanque e um desafogador (3) possibilitaram a permanência constante da pressão. A permeabilidade através das membranas sintetizadas foi avaliada, utilizando-se água de osmose reversa e soluções de 100 mg.L^{-1} de BSA e de γ -Globulina, individualmente. Assim, para cada avaliação, as membranas (6) foram acondicionadas em um módulo de filtração perpendicular (4) sob rotação de 400 rpm, fornecida pelo agitador magnético AS ONE de modelo REXIM RS – 1DN (5). Dessa forma, o peso das amostras de permeado (7) foi determinado pela balança analítica AND de modelo FZ – 2000i (8) e registrados automaticamente, a cada 30 segundos, em um computador HP Pavilion dv6 (9). A área filtrante de cada membrana usada nessa avaliação foi de $11,1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Após a conversão dos fluxos em $\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, obteve-se graficamente ($\text{kg.m}^{-2} \times \text{Tempo}$), os fluxos estáveis.

FIGURA 2 - SISTEMA AUTOMATIZADO DE AVALIAÇÃO DE FLUXO DE PERMEADO

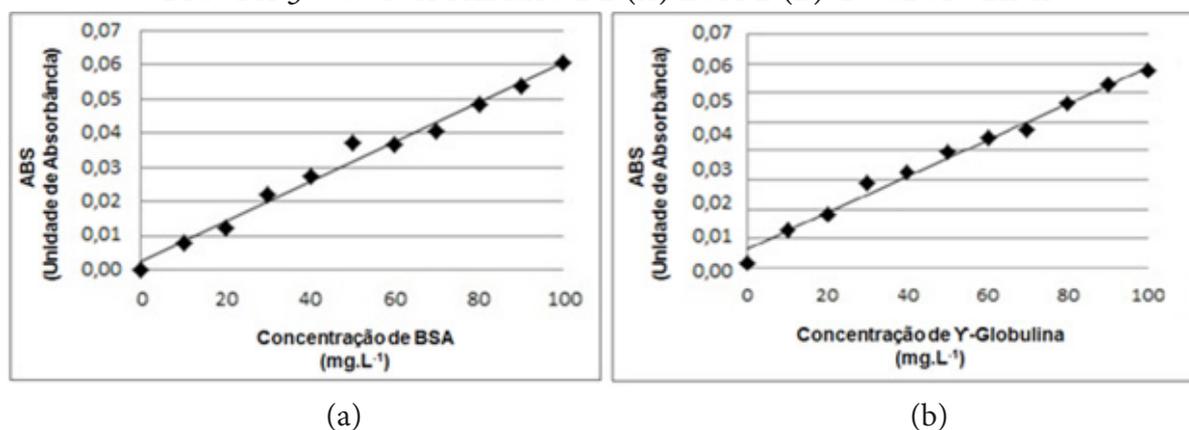


Os fluxos estáveis considerados de cada membrana, apresentados neste trabalho, foram obtidos a partir do coeficiente angular de um modelo de regressão linear simples, adotado quando a variabilidade dos dados explicada pelo respectivo modelo foi superior a 99%, ou seja, com um coeficiente de determinação de 0,99.

De forma semelhante, os ensaios da avaliação com as soluções de BSA e de γ -Globulina tiveram duração de 2 horas, porém o valor dos fluxos compreendeu dados de um intervalo mínimo de 1 hora. Por essa razão, foi necessário desprezar valores de dados iniciais de, praticamente, cada série.

3. DESENVOLVIMENTO

A Figura 3 apresenta a curva padrão de BSA (coeficiente de determinação, $R^2 = 0,98$) e de γ -Globulina (coeficiente de determinação, $R^2 = 0,99$) obtidas.

FIGURA 3 - CURVA PADRÃO DE (A) BSA E (B) γ -GLOBULINA

A Tabela 1 apresenta o grau de retenção das proteínas globulares BSA e γ -Globulina das membranas sintetizadas, determinadas utilizando-se a Equação 1.

TABELA 1 - R(%) DE PROTEÍNAS GLOBULARES DAS MEMBRANAS

Membrana	Grau de Retenção, R(%)	
	BSA	γ -Globulina
M1 (8% PVDF + 1% PMMA + 1% KCl)	5,6	22,4
M2 (8% PVDF + 1% PMMA + 1% LiCl)	23,7	62,7
M3 (10% PVDF + 1% PMMA + 1% KCl)	25,5	49,6
M4 (10% PVDF + 1% PMMA + 1% LiCl)	34,6	80,5

Com o aumento da concentração polimérica do polímero principal (PVDF), p/p, com o aditivo KCl (M1 e M3) ou LiCl (M2 e M4), houve uma tendência de se obter maiores retenções de ambas as proteínas globulares. A provável justificativa para essa ocorrência é a formação de poros menores com o aumento da concentração polimérica, como será apresentado mais adiante.

Em relação à diferença do grau de retenção entre as proteínas globulares (BSA e γ -Globulina) de uma mesma membrana, é possivelmente explicada pela diferença de tamanho dessas proteínas. Segundo Baker (2012), o diâmetro molecular nominal da proteína BSA (6,4 nm) é menor do que o da proteína γ -Globulina (8,4 nm), conseqüentemente, o grau de retenção de BSA tende a ser menor do que o da proteína globular γ -Globulina, como foi demonstrado. Assim, para o mesmo autor, se os poros estão na ordem do tamanho molecular de, pelo menos, alguns dos componentes na mistura de alimentação, a difusão dos mesmos irá ser restringida ou impedida.

As membranas de mesma concentração polimérica, produzidas com o sal LiCl (M2 e M4), apresentaram um maior R(%) de ambas as proteínas globulares do que as produzidas com o sal KCl (M1 e M3). Esse resultado, provavelmente, pode ser explicado pela tendência do LiCl aumentar a porosidade das membranas, cujo resultado maior de retenção de soluto foi apresentado também por Idris (AHMED, 2012).

Por meio da Equação 2, determinou-se a média da estimativa do raio dos poros das membranas a partir do grau de retenção de cada proteína globular (BSA e γ -Globulina). Portanto, a Tabela 2 apresenta o raio médio de poros das membranas sintetizadas, bem como as respectivas espessuras mensuradas.

TABELA 2 - RAIÓ MÉDIO DOS POROS E ESPESSURA DAS MEMBRANAS

Membrana	Raio médio dos poros (nm)	Espessura (μ m)
M1 (8% PVDF+1% PMMA+1% KCl)	5,5	108,4
M2 (8%PVDF+1% PMMA+1% LiCl)	4,5	140,8
M3 (10%PVDF+1% PMM+1%KCl)	4,6	191,9
M4 (10%PVDF+1%PMMA+1%LiCl)	3,9	203,3

De acordo com a Tabela 2, é possível verificar evidentemente que o raio médio dos poros das membranas, elaboradas com o mesmo sal, diminuiu com o aumento da concentração do polímero PVDF. No entanto, a espessura das membranas tornou-se maior com o aumento da concentração do mesmo polímero, como foi também observado por Xiao et al. (2009). Porém, observou-se também uma maior espessura nas membranas de mesma concentração polimérica, quando foram sintetizadas com o sal LiCl.

No estudo de Franco et al. (2010), à medida que aumentou-se a concentração polimérica da membrana, menores foram os seus raios médios de poros obtidos. Segundo Petrus et al. (1998), aumentando-se a concentração polimérica diminui-se os macrovazios de uma membrana por promover o estiramento dos canais porosos e o aumento da porosidade, contribuindo assim para a formação de diâmetros menores de poros. Isso justifica a formação de menores poros, à medida que aumentou-se a concentração de PVDF utilizando-se o mesmo sal. Outra justificativa para a formação de menores poros é o aumento da viscosidade, à medida que aumentou-se a concentração de PVDF devido à menor distância entre as cadeias do polímero (Lu; Li, 2009). Dessa forma, com o aumento da viscosidade, a difusão do solvente e não solvente na matriz polimérica é menor, formando-se, assim, pequenas cavidades na subestrutura.

No estudo de Susuki et al. (2012) e Ribeiro et al. (2007), membranas sintetizadas com os mesmos polímeros PVDF e PMMA, as quais apresentaram 8% PVDF e 12 a 17% PVDF, respectivamente, apresentaram uma estimativa de poros maiores. Dessa forma, ao comparar a membrana de Susuki et al. (2012) e a de Ribeiro et al. (2007) com as sintetizadas nesse estudo, é possível verificar que as mesmas membranas possuem menor raio, com economia de material polimérico.

Assim, a provável justificativa para a obtenção de menores raios médios, tanto na membrana com a equivalente concentração polimérica quanto naquelas com maior concentração de PVDF, deve-se ao fato do emprego de algumas condições físicas que se diferiram em relação ao procedimento utilizado por Susuki et al. (2012) e Ribeiro et al. (2007).

A seguir, são apresentados os dados coletados referentes aos fluxos estáveis de permeado das membranas (M1, M2, M3 e M4) sintetizadas, os quais estão representados graficamente. Dessa forma, é apresentada a regressão linear dos dados obtidos de fluxo estável ($R^2 = 0,99$). com: água de osmose reversa (Figura 3); solução de 100 mg/L BSA (Figura 4) e γ -Globulina (Figura 5), respectivamente.

FIGURA 5. FLUXO ESTÁVEL DE PERMEADO DE ÁGUA DE OSMOSE REVERSA

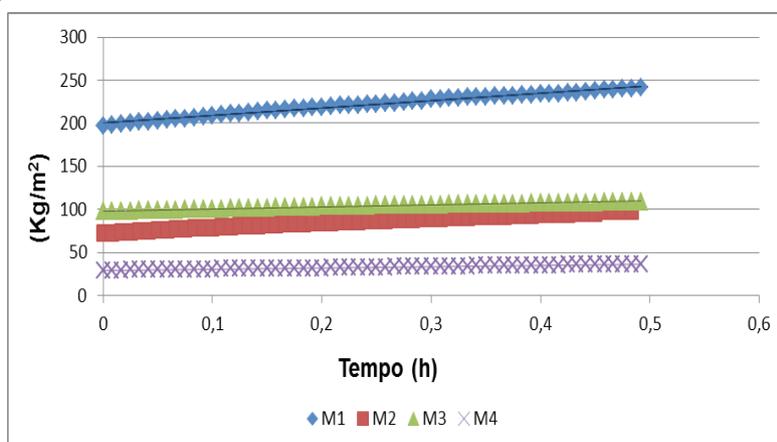
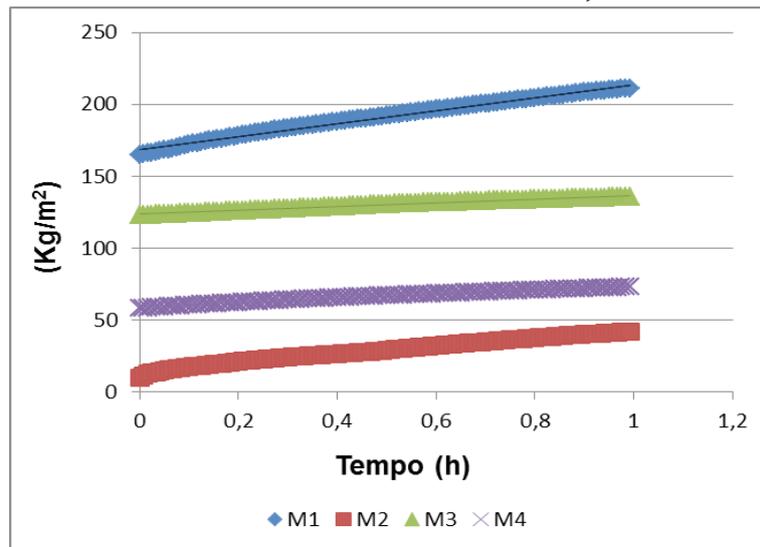
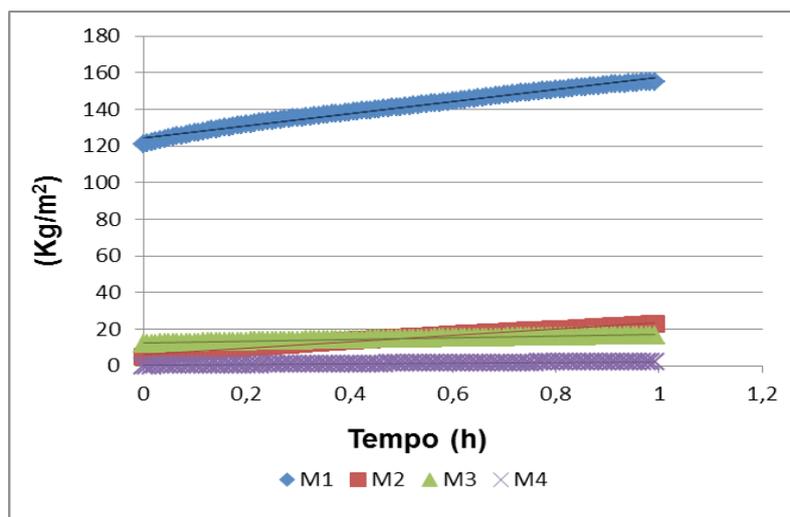


FIGURA 6. FLUXO ESTÁVEL DE PERMEADO NA AVALIAÇÃO COM SOLUÇÃO DE BSA

FIGURA 7. FLUXO ESTÁVEL DE PERMEADO NA AVALIAÇÃO COM SOLUÇÃO DE γ -GLOBULINA

Por meio das Figuras 5, 6 e 7, é possível verificar que as membranas de mesma concentração, e elaboradas com o sal LiCl (M2 e M4), atingiram a estabilidade mais rapidamente do que as elaboradas com o KCl (M1 e M3). Entretanto, essas membranas apresentaram menor fluxo de permeado em todas as avaliações (Tabela 3), exceto o fluxo com a solução de BSA da membrana M4, o qual apresentou maior do que o da M3.

TABELA 3 - FLUXO DE ÁGUA DE OSMOSE REVERSA E DE SOLUÇÕES DE PROTEÍNAS GLOBULARES

Membrana	Água de osmose reversa (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	Solução de BSA (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	Solução de γ -Globulina (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)
M1 (8% PVDF+1% PMMA+1% KCl)	86,5	45,4	32,6
M2 (8%PVDF+1% PMMA+1% LiCl)	47,6	28,4	17,1
M3 (10%PVDF+1% PMM+1%KCl)	25,7	13,4	4,6
M4 (10%PVDF+1%PMMA+1%LiCl)	15,2	14,7	2,2

Na produção de membranas porosas, utilizando-se a técnica de inversão de fases por imersão-coagulação, quaisquer pequenas variações nas condições operacionais no preparo de uma membrana podem acarretar variações significativas na sua estrutura e, conseqüentemente, no seu desempenho (HABERT et al., 2006). Assim, o resultado da M4, possivelmente, pode ser justificado pela presença de defeito na amostra avaliada com a solução de BSA da respectiva membrana. Isso mostra que um dos desafios dos pesquisadores é produzir membranas com morfologia sem defeitos (grandes poros).

Contudo, observando-se a Tabela 3, pode-se afirmar que os fluxos de permeado com água de osmose reversa e com as soluções de 100 mg/L BSA e de γ -Globulina foram menores nas membranas de maior concentração de PVDF e sintetizadas com o sal LiCl.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível sintetizar membranas poliméricas de PVDF, como polímero principal, utilizando-se aditivos KCl e LiCl. A técnica empregada foi a de inversão de fases por imersão-coagulação, sendo possível verificar que com o aumento da concentração do polímero PVDF e com a adição de LiCl, houve uma tendência à formação de poros menores, aumento do grau de retenção de proteínas globulares e da espessura, bem como de menores fluxos aquosos nas membranas produzidas.

Alterações nas condições envolvidas na técnica de síntese de membranas possibilitaram fornecer benéficos resultados, porém com a possibilidade da presença de defeitos em sua estrutura.

Entretanto, foi possível sintetizar membranas de PVDF, como polímero principal, mais seletivas e com economia de material polimérico.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos às agências de fomento Capes, CNPq, FINEP e Fundação Araucária, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 3. ed. California: John Wiley & Sons, 2012.
- BALANNEC, B.; VOURCH, M.; RABILLER-BAUDRY, M.; CHAUFER, B. Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration. **Separation and Purification Technology**, v. 42, p. 195-200, 2005.
- BALDASSO, C.; BARROS, T.C.; TESSARO, I. C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. **Desalination**, Amsterdam, v. 278, p. 381-386, 2011.
- BRANZINHA, C.; CRESPO, J. G. Membrane processing: Natural antioxidants from winemaking by-products. **Elsevier - Filtration & Separation**, v. 47, Issue 2, p. 32-35, Mar./Apr. 2010.
- CARVALHO, R. B.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. Formação de membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para os processos de nanofiltração e osmose inversa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 65-75, 2001.
- FERRY, J. D. Ultrafilter membranes and ultrafiltration. **Che. Rev.**, v. 18, n. 373, p. 373-455, 1936.
- FRANCO, P. Q.; SILVA, J.C.; BORGES, J.P. Produção de fibras de hidroxiapatite por electrofiação. **C.Tecn. Mat.**, v.22, n.1-2, p. 57-64, Lisboa jun. 2010.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processo de separação por membranas**. Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: e-papers, 2006.
- IDRIS, A.; AHMED, I. A Production of olyethersulfone Asymmetric Membranes Using Mixture of Two Solvents and Lithium Chloride as Additive. **Jurnal Teknologi**, v. 47,p. 25–34, 2007.
- KHIDER, K.; AKRETCHE, D. E.; LARBOT, A. Purification of water effluent from a milk factory by ultrafiltration using Algerian clay support. **Desalination**, v. 167, p. 147-151, 2004.
- KOCHERGINSKY, N.M.; YANG, Q.; SEELAM, L. Recent advances in supported liquid membrane technology. **ScienceDirect**, v. 53, p. 171-177, 2007.
- LEITE, A. M. D. et al. Obtenção de membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional. Parte 1: Influência da presença da argila na morfologia das membranas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 271-277, 2009.
- LOEB, S.; SOURIRAJAM, S. Sea water desmineralization by means of an osmotic membrane, **Adv. Chem. Ser.**, v. 28, p.117 , 1962.
- LU, X.; LI, X. Preparation of Polyvinylidene fluoride membrane via a thermally induced phase separation using a mixed diluent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 1213-1219, 2009.
- MED. The Measurent principle of the low and the actual protein qualification using a Spectrophotometer. Disponível em: <http://www.med.gifu-u.ac.jp/cell_signal/page_610.html>. Acesso em: 6 fev. 2013.

- MIRANDA, J. dos S. de et al. Análise do teor de glicerol no processo de produção de biodiesel etílico de óleo de soja por ultrafiltração com membranas cerâmicas. **IX Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 9, n. 1, p. 193-199, 2013.
- PETRUS, J. C. C.; MENEZES, H. C.; PIRES, A. T. N. Preparação e caracterização de membranas microporosas obtidas a partir de blendas de PVDF/PMMA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 1, p. 67-74, jan./mar. 1998.
- POLETTI, P. et al. Avaliação das características de transporte em membranas de poliamida 66 preparadas com diferentes solventes. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 273-277, 2012.
- RAHIMPOUR, A. et al. The effect of heat treatment of PES and PVDF ultrafiltration membranes on morphology and performance for milk. **Journal of Membrane Science**, v. 330, p. 189-204, 2009.
- RIBEIRO, R. M.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M. L. Membranes synthesis study for colour removal of a textile effluent. **Desalination**, v. 145, p. 61-63, 2002.
- RIBEIRO, R. M.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M. L.; DIAS FILHO, B. P. Potabilização de águas portadoras da bactéria *Escherichia coli* por meio de membranas poliméricas. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 26, no. 2, p. 85-90, 2004.
- RIBEIRO, R. M.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M. L.; MÜLLER, C. M. O. Preparación de Membranas para produção de água potable. **Información Tecnológica**, v. 18, p. 15-21, 2007.
- SUSUKI, F. F. M., BERGAMASCO, R., TAVARES, C. R. G., BALDASSO, T. Production and application of porous membrane for removal of contaminants in treated water. **Acta Scientiarum: Technology**, v. 34, n. 4, p. 421-425, Oct./Dec. 2012.
- TANG, Q.; TANG, Q.; SUN, X.; LI, Q.; WU, J.; LIN, J. Fabrication of a high-strength hydrogel with an interpenetrating network structure. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 346, Issues 1-3, p. 91-98, 20 Aug. 2009.
- VAINROT, N.; EISEN, M.S.; SEMITA, Y R. Membranes in desalination and water treatment. **MRS Bulletin**, v. 33, p. 16-20, 2008.
- YOUNG, T. H.; HUANG, J. H.; CHUANG, W. Y. Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process. **European Polymer Journal**, v. 38, Issue 1, p. 63-72, Jan. 2002.
- XIAO, Q.; WANG, X.; LI, W.; LI, Z.; ZHANG, T; ZHANG, H. Macroporous polymer electrolytes based on PVDF/PEO-*b*-PMMA block copolymer blends for rechargeable lithium ion battery. **J. Membr. Sci.**, v. 334, n. 1-2, p. 117-122, 2009.

ADSORÇÃO EM BATELADA UTILIZANDO O BAGAÇO DE LARANJA E A ZEÓLITA NO TRATAMENTO DE UMA SOLUÇÃO SINTÉTICA À BASE DE CORANTE TÊXTIL

Leila Denise Fiorentin-Ferrari¹, Monica Lady Fiorese², Veronice Slusarski-Santana³, Aparecido Nivaldo Modenes⁴, Nehemias Curvelo Pereira⁵, Grettya Maria Assunção⁶ e Giulia Mezoni⁷

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Processos de Separação

RESUMO

A indústria têxtil gera elevadas quantidades de resíduos líquidos coloridos, e que se lançados no meio ambiente podem causar sérios danos. Este trabalho tem por objetivo estudar o processo de adsorção em batelada utilizando como adsorvente a zeólita CaA e o biosorvente oriundo bagaço de laranja, no tratamento de uma solução sintética de corante reativo. Para os testes experimentais, inicialmente, determinou-se o ponto de carga nula para ambos os adsorventes e em seguida, realizou-se o teste de determinação do melhor pH, variando-o na faixa de 1 a 11, para uma concentração inicial da solução de 70 mg L⁻¹. Determinou-se, também, o tempo de equilíbrio (25 mg de adsorvente para 25 mL de solução) e as isotermas de adsorção (10 a 30 mg L⁻¹) nas temperaturas de 25 e 40°C. Aos dados experimentais, ajustou-se os modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados mostraram que o pH 2 é mais favorável à adsorção para ambos os adsorventes e que a temperatura da solução não influencia no processo, sendo que a zeólita obteve uma maior porcentagem de remoção do corante do que o bagaço. O modelo de

1 Mestre em Engenharia Mecânica e de Materiais, doutora Engenharia Química e professora do Departamento de Engenharia Química da UNIOESTE - Toledo – e-mail: <leiladeniseff@gmail.com>.

2 Mestre em Engenharia de Alimentos, doutora em Engenharia Química e professora do Curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: <mlfiorese@gmail.com>.

3 Mestre em Engenharia Química, doutora em Engenharia Química e professora do Curso de Engenharia Química da UNIOESTE-Toledo – e-mail: <veronice_equnioeste@hotmail.com>.

4 Mestre em Engenharia Química, doutor em Engenharia Química e professor do Departamento de Engenharia Química da Unioeste – e-mail: <modenes@unioeste.br>.

5 Mestre em Engenharia Química, doutor Engenharia Química e professor do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: <nehemias@deq.uem.br>.

6 Mestre em Engenharia Química pela UNIOESTE- Toledo – e-mail: <gfloko@hotmail.com>.

7 Graduada em Engenharia Química pela UNIOESTE - Toledo e profissional da indústria química – e-mail: <gmezoni@gmail.com>.

Langmuir foi o que melhor representou a isoterma de adsorção do bagaço de laranja, enquanto que para a zeólita foi o modelo de Freundlich.

Palavras-chave: Bagaço de laranja; Zeólita; Solução sintética.

ABSTRACT

The textile industry produces large quantities of colored liquid waste, and that if released into the environment can cause serious damage. This work aims to study the adsorption process in batch using the CaA zeolite as adsorbent and the biosorbent derived orange peel in the treatment of a synthetic solution of reactive dye. For the experimental tests initially set the zero point of charge for both adsorbents, and then the test was carried out to determine the best pH varying in the range of 1 to 11, for an initial solution concentration 70 mg L^{-1} . It was also determined, the time to equilibrium (25 mg of adsorbent to 25 ml solution) and adsorption isotherms (10 to 30 mg L^{-1}) at temperatures of 25 and 40°C . To the experimental data, set models of Langmuir and Freundlich. The results showed that pH 2 is more favorable adsorption for both adsorbents and that the solution temperature does not influence the process, and the zeolite obtained a higher percentage removal of dye from the pulp. The Langmuir model was best represented the adsorption isotherm of orange peel while the zeolite was for the Freundlich model.

Keywords: Orange bagasse; Zeolite; Synthetic solution.

1. INTRODUÇÃO

A degradação dos recursos hídricos, que compreendem os rios, lagos, pântanos, mares e subterrâneos, realizados pela ação do homem, é um fato conhecido e discutido mundialmente, principalmente nos países em que a água já se tornou escassa. No Brasil, após a criação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos Lei N^o 9433, Art. 21, que se refere à cobrança do uso da água, as indústrias foram forçadas a inserir em seus projetos sistemas de tratamentos dos seus resíduos.

A indústria têxtil se destaca entre as demais pelo elevado consumo de água e geração de efluentes líquidos, os quais possuem altíssimas cargas de corantes vindos, principalmente, do processo de tingimento dos tecidos (MELO, 2005 e ROBINSON et al., 2000). Segundo Sivaraj et al. (2001), para cada kg de roupa tingida consome-se cerca de 30 a 60 litros de água. Os efluentes líquidos da indústria têxtil são tóxicos e geralmente não biodegradáveis. A não biodegradabilidade destes efluentes se deve, principalmente, ao alto conteúdo de corantes (15% a 20% dos corantes não fixados são enviados ao meio ambiente), surfactantes e aditivos que geralmente são compostos orgânicos de estruturas complexas. Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações no meio aquático, causando toxidade aguda e crônica destes ecossistemas. Alguns corantes são carcinogênicos e/ou mutagênicos, tais como fenóis, benzeno, tolueno e outros hidrocarbonetos (SIVARAJ et al., 2001, FERSI e DHAHBI, 2008).

Os métodos empregados nos tratamentos dos efluentes líquidos industriais são classificados em mecânicos, biológicos e físico-químicos. Para identificar qual é o mais

adequado, deve-se levar em conta a melhor relação custo/benefício. As técnicas mais utilizadas e conhecidas são a coagulação e precipitação química, flotação, adsorção, separação por membranas, evaporação, ozonização, processo oxidativos avançados, dentre outros (GUARATINI E ZANONI, 2000, MOHAN et al., 2002, PALÁCIO et al., 2009, MANENTTI et al., 2010, FIORENTIN et al., 2010, MÓDENES et al., 2011).

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, na sua superfície, determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. O processo de biossorção que utiliza materiais adsorventes de origem natural vem sendo intensamente estudado, devido, principalmente, ao seu baixo custo, eficiência elevada, biodegradabilidade e capacidade de tratar corantes em formas mais concentradas (FIORENTIN et al., 2010, MÓDENES et al., 2011). O bagaço da laranja é um resíduo da indústria de processamento de suco e que tem sua utilização limitada à alimentação in natura de animais e para fabricação de ração. Este resíduo é gerado em grande quantidade, pois uma laranja produz, em média, de 42 a 50% de resíduo (ÍTAVO et al., 2000; ARAMI et al., 2005; SIVARAJ et al., 2001 e NAMASIVAYAM et al., 1996) determinaram que a casca de laranja apresenta características adsorptivas semelhantes às do carvão ativado e que pode ser empregado no tratamento de efluentes têxteis com ótimos níveis de remoção.

Outro adsorvente que pode ser empregado para o tratamento de efluentes têxteis é a zeólita, que são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais e que apresentam canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, as quais conferem a matéria uma superfície interna extremamente grande em relação à sua superfície externa (KERR, 1989, FUNGARO et al., 2009). As zeólitas do tipo A, X e Y possuem muitas aplicações industriais e podem ser utilizadas em processo de separação, como, por exemplo, peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes (SCOTT et al., 2001, CARVALHO, 2010, RIBEIRO et al., 2010). No processo de adsorção, vários são os autores que a utilizam como adsorvente no tratamento, principalmente, de resíduos com coloração e metais pesados, tais como FUNGARO et al., (2009), JUAN et al., (2002), RIBEIRO, et al., (2010).

Desta forma, este trabalho tem por objetivo estudar a aplicação do processo de adsorção em batelada no tratamento de uma solução sintética a partir do corante reativo azul 5G, utilizando o bagaço de laranja como biossorvente e a zeólita CaA como adsorvente.

2. METODOLOGIA

2.1. MATERIAIS EMPREGADOS NOS EXPERIMENTOS

Para a realização dos testes de adsorção em batelada, utilizou-se como adsorventes a zeólita (CaA) da Oxanil Raos do Brasil e o bagaço de laranja obtido de uma indústria de processamento de suco de laranja, localizada na cidade de Paranavaí PR-BR. O biossorvente, denominado de bagaço de laranja, composto pela casca, albedo e membranas, foi uma mistura das variedades Valência, Pêra, Murgote e Folha Murcha, processadas durante o período de coleta do material. A solução sintética foi preparada a partir do corante reativo azul 5G, cedido por uma lavanderia industrial da região de Maringá – PR.

2.2. PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

O bagaço de laranja in natura utilizado foi coletado e armazenado em um congelador a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para a utilização nos testes de adsorção, o material foi descongelado à temperatura ambiente e colocado no secador convectivo à temperatura de $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ e velocidade do ar de $1,3\text{ m/s}$, até peso constante. Em seguida, foi triturado e classificado granulometricamente por meio de peneiras da série Tyler, em partículas com diâmetro médio de $0,17\text{ mm}$. O bagaço de laranja seco e classificado foi colocado em potes plásticos e vedado para análises futuras.

A zeólita CaA apresenta formato esférico, com 2 mm de diâmetro, não sendo necessário nenhum procedimento de preparação antes de ser utilizada como adsorvente.

2.3. DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA

Preparou-se uma amostra de efluente têxtil sintético na concentração de 70 mg L^{-1} e realizou-se a varredura na faixa de 200 a 1500 nm do comprimento de onda em espectrofotômetro UV-1601 PC da marca SHIMADZU.

2.4. DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração para o corante reativo azul 5G foi preparada a partir de uma solução de concentração inicial igual a 110 mg L^{-1} . Em seguida realizaram-se as diluições e fez-se a leitura em espectrofotômetro UV, no comprimento de onda pré-determinado.

2.5. PONTO DE CARGA NULA DO pH: PHZPC

Para a determinação do ponto de carga nula, mediu-se 30 mL da água deionizada em um béquer e verificou-se o pH (Tecnal pH meter Tec – 2). Em seguida, pesou-se 1 g de adsorvente e colocou-se juntamente com a água deionizada no béquer. A suspensão foi mantida sob agitação por 24 hrs e posteriormente mediu-se novamente o pH, conforme metodologia descrita em Machado et al., (2005).

2.6. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH

Inicialmente, preparou-se em erlenmeyers soluções sintéticas com água deionizada utilizando o corante reativo azul 5G na concentração inicial de 70 mg L^{-1} . A relação entre massa de adsorvente e volume de solução foi de 25 mg em 25 mL . Avaliou-se a influência do pH na faixa de 1 a 11 , cujas soluções tiveram seus pHs ajustados com H_2SO_4 ($0,1\text{M}$) e NaOH ($0,1\text{M}$). Em seguida, as soluções foram submetidas à agitação mecânica durante 24 hrs .

2.7. TESTE CINÉTICO

O teste cinético foi realizado nas temperaturas de 25 e $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando-se um volume da solução (25 mL), uma massa de adsorvente (25 mg) e o pH ajustado no valor pré-determinado. As amostras foram coletadas no intervalo de tempo de 0 a 240 min e realizou-se a leitura da absorbância em espectrofotômetro, a fim de obter o tempo de equilíbrio.

2.8. DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS

Os ensaios que visam estudar o equilíbrio de adsorção entre o adsorvente e o adsorbato permitem definir a capacidade de adsorção dos adsorventes e são representados pelas isotermas de adsorção. Para a determinação das isotermas, manteve-se a relação de 25 mg de adsorvente para 25 mL de solução e variou-se a concentração na faixa de 10 a 130 mg L⁻¹. Em seguida, as amostras foram submetidas à agitação mecânica (100 rpm) por 20 min. Ao final do ensaio, a solução com corante foi separada do adsorvente por meio de filtração e determinou-se as concentrações de equilíbrio em espectrofotômetro no comprimento de onda de 610 nm.

A quantidade de corante removida no equilíbrio (q_{eq}) foi calculada pela Equação 01

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C_f)}{m_{ads}} \quad (01)$$

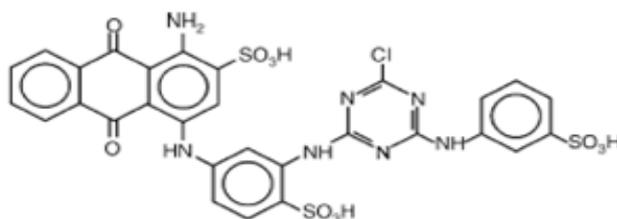
em que: C_f é a concentração final após ser atingido o equilíbrio da solução (mg L⁻¹), m_{ads} é a massa de adsorvente utilizada (mg) e q_{eq} é a quantidade de corante removido no equilíbrio (mg cor/g ads).

3. DESENVOLVIMENTO

3.1. ESTRUTURA DO CORANTE

O corante reativo azul 5G utilizado apresenta uma massa molar de 840,1 g/gmol, sendo amplamente empregado no tingimento de peças de índigo blue, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 1.

FIGURA 1 – ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE REATIVO AZUL 5G



FONTE: (SANTOS ET AL., 2007)

Observa-se, na Figura 1, que o corante reativo azul 5G apresenta três estruturas sulfonadas e possui caráter aniônico. Em relação à determinação do comprimento de onda, verificou-se que o valor médio foi de 630 nm.

3.2. PONTO DE CARGA NULA

A superfície dos grupos funcionais e o pH_{pzc} são importantes características para vários tipos de adsorventes e indicam se o adsorvente apresenta caráter básico ou ácido em solução (Al-DEGS et al., 2008). A Tabela 1 apresenta os valores da análise de pH_{pzc} realizados com água destilada para o bagaço de laranja e a zeólita.

TABELA 1 – VALORES OBTIDOS DO pH_{pzc}

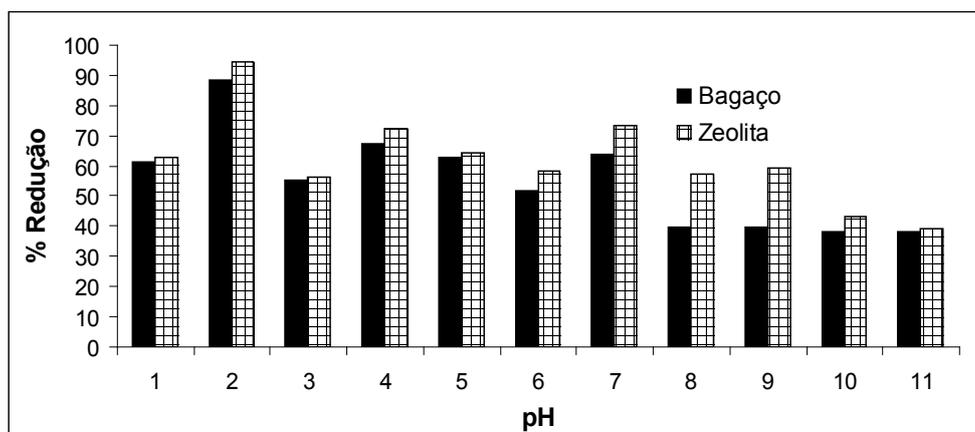
pH inicial	pH_{pzc} (zeólita)	pH_{pzc} (bagaço)
6	10	3

A influência combinada de todos os grupos funcionais do adsorvente determina o pH_{pzc} , que é o pH em que a carga da superfície do adsorvente apresenta carga nula. Desta forma, observa-se pela Tabela 2 que o pH inicial da água deionizada sem a presença do adsorvente foi igual a 6, muito próximo da neutralidade. Para a zeólita, nota-se que o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, o que indica que a superfície da zeólita é carregada com cargas positivas, enquanto que para o bagaço o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, demonstra que a superfície do bagaço é carregada negativamente. Como o pH da solução de corante reativo azul 5G é igual a 5, pode-se evidenciar que a zeólita apresenta um potencial maior de adsorção do que o bagaço de laranja (MACHADO et al., 2005, Al-DEGS et al., 2008).

3.3. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH

A influência do pH na solução sintética preparada com o corante reativo azul 5G na concentração inicial de 70 mg L^{-1} foi avaliada variando-se o pH na faixa de 1 a 11, cujos resultados são apresentados na Figura 3.

FIGURA 3 – AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO DE CORANTE SINTÉTICO UTILIZANDO-SE O BAGAÇO DE LARANJA E A ZEÓLITA COMO ADSORVENTES



FONTE: xxx

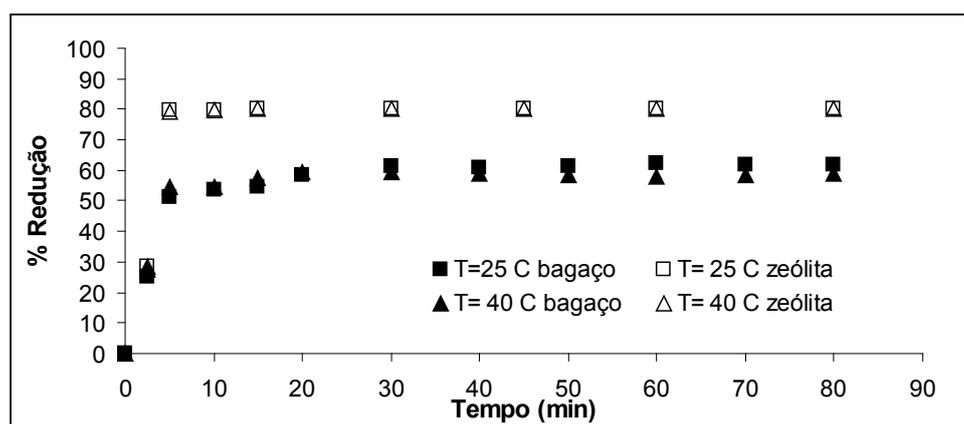
O estudo do efeito do pH da solução na capacidade de retenção dos adsorventes é importante, pois os efluentes industriais normalmente apresentam uma grande variação no seu valor. Desta forma, como a adsorção depende do pH da solução, é importante se determinar qual o melhor pH para esse tipo de solução sintética. Analisando-se a Figura 3, observa-se que a zeólita apresentou uma maior adsorção em todos os pHs testados, como foi evidenciado pelo testes de pH_{pzc} (Tabela 1). Nota-se que para ambos os adsorventes o pH ácido igual a 2 foi o que obteve a maior porcentagem de redução do corante da solução sintética. No pH ótimo a porcentagem de redução utilizando-se o bagaço foi de 90%, enquanto que para a zeólita foi de 95%. Arami et al., (2005) afirmam que em pH 2 há uma elevada atração eletrostática entre as cargas positivas da superfície do adsorvente e do corante aniônico. Com o aumento do pH do sistema, o número de sítios carregados negativamente aumenta, não favorecendo a adsorção

de corantes aniônicos devido à repulsão eletrostática. Sivaraj et al., (2001) também utilizaram a casca de laranja para realizar testes de adsorção em batelada para a remoção de um corante ácido, violeta 17. Em seus estudos, verificaram que o pH mais favorável à adsorção foi 6,3. Borges (2006) realizou um estudo de adsorção em batelada com uma solução sintética constituída pelo corante reativo azul 5G na concentração de 70 mg L^{-1} , utilizando-se como adsorvente o carvão proveniente da casca de coco. Os testes mostraram que o pH 7,25 foi o mais favorável à adsorção do corante reativo azul 5G. Desta forma, nota-se que o pH da solução depende basicamente de dois fatores: o tipo de adsorvente empregado e a classificação do corante. Logo, ambos os fatores devem ser analisados quando se deseja encontrar as melhores condições de operação.

3.4. PARÂMETROS CINÉTICOS

O teste cinético determina o tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre as fases seja atingido. A Figura 4 apresenta a cinética de adsorção para a solução sintética do corante reativo azul 5G (pH 2) utilizando-se o bagaço de laranja e a zeólita como adsorventes, nas temperaturas de 25 e 40 °C.

FIGURA 4 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA BAGAÇO DE LARANJA E A ZEÓLITA NA TEMPERATURA DE 25 E 40 °C E pH DA SOLUÇÃO IGUAL A 2



FONTE: XXX

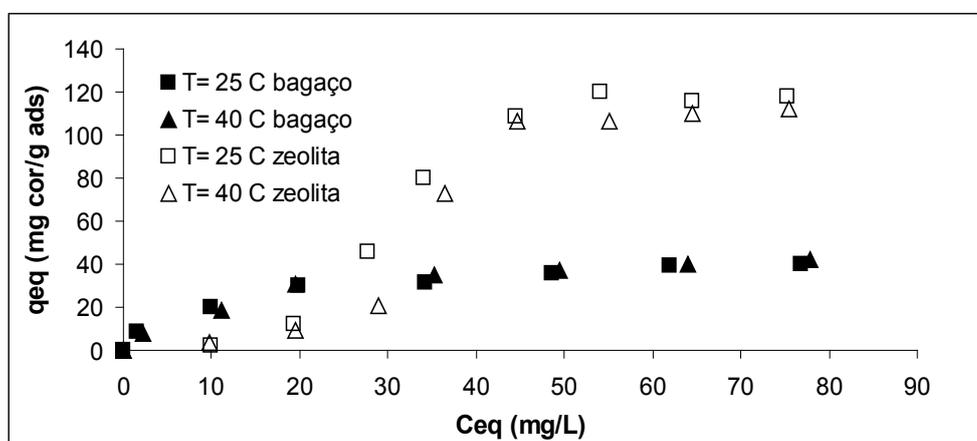
Verifica-se, na Figura 4, que a zeólita apresentou um percentual maior de remoção do corante presente na solução. Outro fator importante a ser notado é que a temperatura para ambos os adsorventes não influenciou significativamente no processo de adsorção. Desta forma, para ambos os adsorventes a temperatura de 25 °C é a mais favorável ao processo. Em relação ao tempo de equilíbrio, pode-se afirmar que, com 20 min de contato, não se observam mais variações significativas na concentração da solução, mantendo assim a % de redução do corante constante. Souza et al., (2012) utilizaram a casca com o bagaço da laranja para a remoção do Cr em concentração inicial de 700 mg L^{-1} e apresentou um tempo de equilíbrio de 500 min. Fungaro et al., (2009) estudaram a remoção do azul de metileno utilizando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de diferentes carvões e obteve um tempo de equilíbrio de 90 min. Módenes et al., (2011) empregaram a macrófita *Egeria Densa* na biosorção do corante reativo 5G na concentração de 80 mg L^{-1} e obtiveram um tempo de equilíbrio de aproximadamente 120 min com remoções de 95%.

3.5. PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Com a determinação do tempo de equilíbrio, é possível determinar as isotermas de adsorção que relacionam a quantidade removida do corante no equilíbrio (q_{eq}) em relação à concentração de equilíbrio (C_{eq}), as quais são apresentadas na Figura 5.

Observa-se, na Figura 5, que as isotermas obtidas para o bagaço de laranja e a zeólita apresentaram comportamentos distintos. Para o bagaço de laranja a isoterma obtida, tanto para a temperatura de 25 como para 40^o C é do tipo “L”, sem formação de patamar. Segundo Limousin et al., (2007), este comportamento sugere que ocorreu a saturação progressiva dos sítios de adsorção, sendo que não é possível identificar claramente o limite da capacidade de adsorção do adsorvente. Em relação à zeólita, a isoterma é do tipo “S”, uma curva de formato sigmoidal, com a formação do ponto de inflexão. Este formato de isoterma ilustra a interação em duas etapas, sendo que elas se tornam mais intensa a partir do ponto de inflexão.

FIGURA 5 – DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA O BAGAÇO DE LARANJA E A ZEÓLITA PARA AS TEMPERATURAS DE 25 E 40 °C



FONTE: XXX

As isotermas são importantes para estimar a máxima capacidade de adsorção e afinidade entre adsorbato e adsorvente, além de outros parâmetros físicos (FiORENTIN et al., 2010). Dentre os vários modelos estudados, destacam-se os de Langmuir e Freundlich.

A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. A Equação 02 mostra a isoterma de Langmuir linearizada

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (02)$$

em que: q_{eq} é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg soluto/g ads), q_{max} é a máxima quantidade de corante por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da monocamada da superfície (mg soluto/g ads), K_L , a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada que representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção ($L \text{ mg}^{-1}$) e C_{eq} , a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}).

A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional denominada parâmetro de equilíbrio, definida conforme a Equação 03

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (03)$$

em que: C_0 é a concentração inicial do soluto (mg L^{-1}).

O valor de R_L é um indicativo muito usado no modelo de Langmuir e seu valor corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção. Para $R_L > 1$, o processo de adsorção é não favorável, para $R_L = 1$ é linear, para $0 < R_L < 1$ é favorável e para $R_L = 0$ é irreversível (ORTIZ, 2000).

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica baseada na sorção sobre uma superfície heterogênea e corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção, mostrada na Equação 04.

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (04)$$

em que: K_F é a capacidade de adsorção de Freundlich, (mg L^{-1}) e n o parâmetro que incorpora todos os fatores que afetam o processo de adsorção, tais como capacidade de adsorção e intensidade, e se encontra na faixa de 0 a 1 (-).

A Equação 04 considera a existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção, sugerindo assim a existência de uma cobertura superficial infinita (FIORENTIN et al., 2010, MÓDENES et al., 2011).

As Tabelas 2 e 3 mostram os valores calculados dos parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, bem como os dos coeficientes de determinação para cada condição de temperatura e de adsorvente.

TABELA 2 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA O BAGAÇO DE LARANJA NA CONDIÇÃO DE PH 2, TEMPO DE EQUILÍBRIO DE 20 MIN E TEMPERATURA DE 25 E 40°C

Modelo de Langmuir			
T (°C)	R ²	q _{max}	K _L
25	0,9916	44,843	0,0953
40	0,9940	49,020	0,0698
Modelo de Freundlich			
T (°C)	R ²	K _F	n
25	0,9745	2,017	2,461
40	0,9600	1,756	2,076

TABELA 3 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA A ZEÓLITA NA CONDIÇÃO DE pH 2, TEMPO DE EQUILÍBRIO DE 20 MIN E TEMPERATURA DE 25 E 40°C

Modelo de Langmuir			
T (°C)	R ²	q _{max}	K _L
25	0,5330	6,431	0,007
40	0,7842	3,702	0,013
Modelo de Freundlich			
T (°C)	R ²	K _F	n
25	0,7211	3,168	1,142
40	0,9844	3,002	0,966

Os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4 mostram que para o bagaço de laranja o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com uma quantidade máxima removida de 49 mg/g na temperatura de 40 °C; enquanto que para a zeólita o modelo de Freundlich apresentou um melhor resultado de adsorção, com capacidade de adsorção de 3,002 mg L⁻¹, sugerindo que a saturação ocorreu em multicamadas. Para o modelo de Langmuir, calculou-se o fator R_L apresentado na Equação 03 e para ambos os adsorventes e temperatura o valor obtido foi de 0 < R_L < 1, demonstrando que a adsorção é favorável.

4. CONCLUSÃO

A adsorção é uma operação unitária muito empregada no tratamento de resíduos líquidos das mais variadas naturezas, sendo o carvão ativado o adsorvente que apresenta a maior eficiência. Entretanto, muitas vezes se torna oneroso a sua utilização e, desta forma, várias são as pesquisas realizadas na tentativa de substituição do carvão ativado por outros adsorventes. Este trabalho procurou empregar diferentes adsorventes para o tratamento de um mesmo resíduo líquido e verificar a viabilidade destes por meio da determinação das isotermas de adsorção. Como pôde-se verificar, ambos os adsorventes conseguiram remover o corante reativo azul 5G da solução sintética, sendo que a zeólita obteve um melhor resultado, chegando a remoções na faixa de 95%. O bagaço da laranja também apresentou valores muito próximos da zeólita, chegando a 90% de remoção. Deve-se levar em conta que o bagaço denominado de biosorvente é um resíduo da indústria de processamento de suco e que pode ser obtido com baixos custos, enquanto que a zeólita apresenta geralmente um elevado custo. Desta forma, este estudo mostrou que se pode utilizar adsorventes alternativos para o tratamento de resíduos líquidos coloridos, como é o caso dos obtidos pela indústria têxtil.

5. AGRADECIMENTOS

Pelo apoio financeiro fornecido pelo CNPQ/CAPES e pelo auxílio na utilização dos laboratórios do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá-UEM e Universidade Estadual do Oeste do Paraná-UNIOESTE.

REFERÊNCIAS

- AL-DEGS, Y. S. et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, vol. 77, p. 16-23, 2008.
- ARAMI, M. et al. Removal of Dyes from Colored Textile Wastewater by Orange Peel Adsorbent: Equilibrium and Kinetics Studies. **Journal Colloid Interface Science**, vol. 288, p. 371-376, 2005.
- BORGES, E. R. **Remoção do corante reativo azul 5G através de processo de separação por membranas e adsorção com carvão ativado**. 2006. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- BRASIL. Lei Nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. **Presidência da República**, Casa Civil, Brasília, DF, Art. 21.
- CARVALHO, T. E. M. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.
- FERSI M; DHAHBI M. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. **Desalination**, vol. 222, p. 263-271, 2008.
- FIORENTIN, L. D. et al. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**. vol.163, pp. 68-77, 2010.
- FUNGARO, D. A., BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostra de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**, vol. 32, Nº 4, p. 955-959, 2009.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Revisão: Corantes Têxteis. **Química Nova**. vol. 23, n.1, p. 71-78, 2000.
- ÍTAVO, L. C. V. et al. Aditivos na Conservação do Bagaço de Laranja in Natura na Forma de Silagem. **Revista Brasileira de Zootecnia**, vol. 29, n. 5, p. 1474-1484, 2000.
- JUAN, R.; HERNÁNDEZ, S.; QUEROL, X.; ANDRÉS J.N.; MORENO, N. Zeolitic material synthesised from fly ash: use as cationic exchanger. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, vol. 77, issue 3, p. 299-304, 2002.
- KERR, G. T. Synthetic zeolites. **Scientific American**, p. 82-87, 1989.
- LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, vol 22, p. 249-275, 2007.
- MACHADO, N. R. C. F.; SANTANA, V. S. Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25. **Catalysis Today**, vol. 107-108, p. 595-601, 2005.
- MANENTI, D. R. et al. Otimização do processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. **Engvista (UFF)**, vol. 12, p. 22-32, 2010.

- MELO, A. R. **Otimização do reuso de água em lavadores contínuos da indústria têxtil**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.
- MÓDENES, A. N. et al. Utilização da acrófito egeria densa na biosorção do corante reativo G5. **Engevista**, vol. 13, n. 3. p. 160-166, 2011.
- MOHAD, D. et al. Removal of Dyes from Wastewater Using Flyash, a Low-Cost adsorbent. Industrial & Engineering. **Chemical Research**, vol. 41 p. 3688-3695, 2002.
- NAMASIVAYAM, C. et al. Dyes from Aqueous Solutions by Cellulosic Waste Orange Peel. **Bioresource Technology**, vol. 57, p. 37-43, 1996.
- ORTIZ, N. **Estudo da Utilização de Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ em Solução**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo-SP., 2000.
- PALÁCIO, S. M. et al. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **Journal of Hazardous Materials**. vol. 172 p. 330-337, 2009.
- RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos. **Cerâmica Industrial**, vol. 15, p. 5-6, 2010.
- ROBINSON, T. et al. Remediation of Dyes in textile effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2000.
- SCOTT, J. et al. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution, **Journal Chemical Technology Biotechnology**, vol. 77, p. 63-69, 2001.
- SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**, vol. 21, p. 105-110, 2001.
- SOUZA, J. V. T. M. et al. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, vol. 33, p. 03-16, 2012.

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA REAÇÃO DE WATER-GAS SHIFT A BAIXAS E MÉDIAS TEMPERATURAS PARA A APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL AUTÔNOMAS

Tatiane Caroline Ferrari¹, Raphael Menechini Neto², Onélia Aparecida Andreo dos Santos³, Mara Heloisa Olsen Escaliente⁴ e Luiz Mario de Matos Jorge⁵

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Modelagem, simulação, otimização e controle de processos

RESUMO

A busca por fontes de energia que não sejam prejudiciais ao meio ambiente está se tornando cada dia mais urgente. Um exemplo são as células a combustível do tipo PEM (membrana eletrolítica polimérica), que utilizam hidrogênio como combustível. No entanto, na reforma de hidrocarbonetos para produzir um bom rendimento de hidrogênio ocorre a formação de CO, que é um veneno para o catalisador da célula em concentrações acima de 50 mg L⁻¹. Contudo, o CO pode ser removido por meio de um reator de leito fixo que promova a reação de *water-gas shift* (WGSR), convertendo o CO e água em H₂ e CO₂. Neste contexto, desenvolveu-se um modelo pseudo-homogêneo associado a equações cinéticas obtidas na literatura que pode reproduzir os resultados experimentais de um reator de leito fixo operando em baixas temperaturas para a WGSR. Com a cinética que forneceu o melhor ajuste, novas simulações foram feitas para a obtenção da temperatura e da razão CO/vapor d'água ótimas, que forneceram valores de 300°C e 0,25, respectivamente. No final, com as condições otimizadas, mostrou-se o tempo de contato e o comprimento do leito necessário para diminuir a concentração de CO de 4000 para 50 mg L⁻¹ que foram de 4 s e 1 m respectivamente.

Palavras-chave: WGSR, Célula a combustível, Hidrogênio.

1 Mestranda em Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá – e-mail: <taticferrari@gmail.com>.

2 Doutorando em Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá– e-mail: <menechini@yahoo.com.br >.

3 Mestre em Engenharia Química, doutora em Engenharia Química e professora do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: <onelia@deq.uem.br>.

4 Mestre em Engenharia Química, doutora em Engenharia Química e professora do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: <mara@deq.uem.br>.

5 Mestre em Engenharia Química, doutor em Engenharia química e professor do Departamento de Engenharia Química da UEM – e-mail: <lmj@deq.uem.br >.

ABSTRACT

The search for energy sources that are not harmful to the environment is becoming more urgent every day. An example are the fuel cells of the PEM (polymer electrolyte membrane), which use hydrogen as fuel. However, reforming of hydrocarbons to produce a good yield of hydrogen also forms CO, which is a poison for the cells catalysts at concentrations above 50 mg L^{-1} . Nevertheless, the CO may be removed through a water-gas shift reaction (WGSR) in a fixed bed reactor. This reaction converts the CO and water into H_2 and CO_2 . In this context, we developed a pseudo-homogeneous model associated with kinetic equations obtained in the literature to reproduce the experimental results of a fixed bed reactor operating at low temperatures for the WGSR. With the kinetics that provided the best fit, new simulations were made to obtain the best temperature and the ratio CO/steam, that resulted in values of $300 \text{ }^\circ\text{C}$ and 0.25 respectively. Finally the optimized conditions showed that the contact time and the length of the bed necessary to reduce the CO concentration from 4000 to 50 mg L^{-1} were 4 s and 1 m, respectively.

Keywords: WGSR, Fuel cell, Hydrogen.

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, como petróleo e carvão, além de submeterem os países à instabilidade de preços e gerarem resíduos que comprometem as condições ambientais, um dia estarão esgotados. Além disso, esses processos, embora afinados ao longo de várias décadas de pesquisa e desenvolvimento, ainda só são capazes de transformar cerca de 30% da energia química do combustível em energia e potência útil. Como resultado, torna-se necessário a pesquisa e o desenvolvimento de métodos alternativos de conversão de energia (BROUWER, 2010). As células a combustível têm sido consideradas como sistemas eficazes de geração de energia nos últimos anos por não emitirem qualquer gás poluente (QIHAI *et al.*, 2014).

As células do tipo membrana eletrolítica polimérica (PEM) são vistas como a candidata mais promissora como fonte de energia de pequenos geradores. Este tipo de célula é alimentada por misturas de gases ricos em hidrogênio, normalmente gerados por reforma catalítica de hidrocarbonetos, álcoois, metano ou outros.

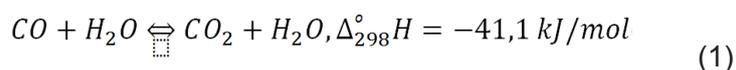
O metanol tem sido largamente estudado como fonte de hidrogênio e se mostrou uma alternativa atrativa, já que possui uma elevada concentração de hidrogênio (quatro átomos de hidrogênio para cada átomo de carbono) e sua reforma ocorre a temperaturas relativamente baixas ($200\text{-}350^\circ\text{C}$), quando comparado com outras reações de reforma (MANECHINI NETO *et al.*, 2014).

Os desafios na produção e utilização do hidrogênio como combustível resultam da necessidade de obtenção de correntes puras de hidrogênio, as quais em todos os processos de produção vêm acompanhadas de quantidades de monóxido de carbono, que é um veneno para as células a combustível do tipo PEM em concentrações superiores a 50 mg L^{-1} . Nos últimos anos, grande atenção tem sido dada à reação de *water-gas shift* (WGSR), que é uma importante reação usada em processos químicos industriais para a produção de correntes de hidrogênio puro (JEONG *et al.*, 2014; SUBRAMANIAN *et al.*, 2012; RODRIGUEZ *et al.*, 2009; GUO *et al.*, 2009). O hidrogênio produzido no vapor *in situ*, através da reforma de hidrocarbonetos,

pode conter até 20% de CO, que envenena as células de combustível, e a WGSR é utilizada para diminuir o teor de CO, além de produzir mais hidrogênio (SCHULZ *et al.*, 2013).

A reação de water-gas shift (WGSR) é muito importante para a modernização da obtenção de fluxos de gás combustível ricos em H₂ para combustível celular e outras aplicações. Essa reação é crucial para a retirada do CO contaminante do gás reformado, provendo assim correntes mais puras de hidrogênio para as células a combustível (ZHANG *et al.*, 2014; TAO e MA, 2013; XIE *et al.*, 2013; BABITA *et al.*, 2011).

A WGSR é mostrada pela Equação 1 a seguir.



Como podemos perceber, a WGSR é moderadamente exotérmica e limitada pelo equilíbrio e, por conseguinte, os níveis desejados de CO só podem ser conseguidos a baixas temperaturas. Como resultado, os catalisadores para a WGSR com aplicações em células a combustível devem ser suficientemente ativos na gama de temperaturas entre 200-280°C, termicamente estáveis e resistentes ao envenenamento sob condições do reformador. Além disso, eles devem ser caracterizados por uma elevada seletividade para uma vasta gama de razão H₂O/CO sem reações colaterais, particularmente a metanação, que consome hidrogênio valioso (PANAGIOTOPOULOU e KONDARIDES, 2007). Por outro lado, do ponto de vista da cinética, os gases reagentes não são suficientemente ativos para atingir o equilíbrio químico a baixa temperatura (SHISHIDO *et al.*, 2006).

Na prática, WGSR é tipicamente levada em duas etapas: a fase de alta temperatura (*High Temperature Shift* - HTS operando entre 300-450°C), e utilizando catalisadores à base de óxido de ferro, e a fase de baixa temperatura (*Low Temperature Shift* - LTS entre 160-270°C) utilizando catalisadores à base de cobre (GOKHALE *et al.*, 2007), que é mais sensível à sinterização térmica e não deve ser operada a temperaturas mais elevadas. Catalisadores de óxido misto binário CuO/ZnO e ternário CuO/ZnO/Al₂O₃ têm sido amplamente empregados comercialmente desde o início da década de 1960 na WGSR a baixa temperatura. Nestes sistemas de catalisadores comerciais, óxido de zinco é geralmente utilizado como estabilizador estrutural e promotor. O óxido de alumínio, embora inativo para a WGSR, é adicionado para melhorar a dispersão de catalisador (LI *et al.*, 2000). Recentemente foram desenvolvidos catalisadores à base de cobre para a WGSR, que podem ser operados em temperaturas em torno de 300°C (médium temperature). Porém, o cobre é mais sensível à sinterização e não deve ser operado a temperaturas mais elevadas. Dado o objetivo do presente trabalho, vamos nos concentrar na discussão posterior sobre a WGSR de baixa e média temperatura.

O desenvolvimento de modelos matemáticos que podem reproduzir os resultados experimentais é de grande relevância para o projeto de um reator, testando uma grande gama de condições experimentais, em pouco tempo e com poucos recursos. Para a WGSR, é um passo fundamental para a concepção de uma célula a combustível autônoma, já que possibilita o estudo de diferentes condições de operação que minimizem a produção de CO (MANRIQUE *et al.*, 2012) para uma concentração inferior a 50 mg L⁻¹.

Uma parte importante do desenvolvimento de um modelo matemático é a sua validação através de dados obtidos experimentalmente. Assim, é possível projetar um sistema capaz de abater o monóxido de carbono até uma condição aceitável para alimentar uma célula combustível.

Como diferentes mecanismos para a WGSR já foram propostos, conseqüentemente inúmeras equações da taxa também foram apresentadas para a representação de dados experimentais. Essas expressões podem ter sucesso se aptas aos dados experimentais específicos. Por exemplo, a taxa de expressão de um WGSR industrial operando à alta temperatura e pressão pode ser diferente de um pequeno reator para abatimento de CO, integrado a um reformador de metanol para uma célula de combustível (CHOI e STENGER, 2003).

Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um modelo matemático de um reator isotérmico de WGSR LTS, fazendo uso de três diferentes equações cinéticas, previamente determinadas, e convalidá-lo frente a dados experimentais presentes na literatura, visando minimizar ou eliminar o monóxido de carbono. O modelo matemático proposto foi resolvido numericamente no MATLAB® e as comparações das suas previsões em diversas condições experimentais indicam que tanto o modelo desenvolvido como a metodologia empregada para a sua solução numérica foram adequados. Adicionalmente, é feita uma análise preliminar sobre o projeto de reatores de abatimento de CO para aplicação em células autônomas a combustível.

2. MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo matemático desenvolvido utiliza uma abordagem pseudo-homogênea, unidimensional, sem dispersão axial e é constituído por quatro equações diferenciais ordinárias (Equações 2 a 5), obtidas a partir de balanços de massa para todos os componentes envolvidos na reação (CO, H₂O, H₂, CO₂), num elemento diferencial de volume do reator. A metanação não será considerada, pois de acordo com Li *et al.* (2000) não foi observada atividade metanação em catalisadores a base de Cu. Para a simulação permitiu-se o reator operar como um reator de leito empacotado (PFR).

$$\frac{dF_{CO}}{dZ} = -r_{WGSR} \cdot A_c \cdot \rho_b \quad (2)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dZ} = -r_{WGSR} \cdot A_c \cdot \rho_b \quad (3)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dZ} = r_{WGSR} \cdot A_c \cdot \rho_b \quad (4)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dZ} = r_{WGSR} \cdot A_c \cdot \rho_b \quad (5)$$

Em que r_{WGSR} é a equação que representa a velocidade da reação *water-gas shift* (WGSR), A_c a área da seção transversal, F a fração molar (que está especificada para cada componente da reação), Z o comprimento do reator e ρ_b é a massa específica do leito catalítico. A reação reversa não será considerada, pois, de acordo com Herwijnem e Jong (1980), a WGSR reversa em catalisadores de Cu/ZnO a baixas temperaturas é 40 vezes mais lenta se comparada com a WGSR direta.

Sabe-se que a cinética da reação varia de acordo com algumas propriedades. Logo, a seleção adequada destas, para que sejam ajustadas na modelagem matemática, é da extrema importância, já que a equação cinética depende fortemente da combinação destes parâmetros. Tipicamente, para a WGSR, uma seleção criteriosa deve ser feita no que diz respeito ao tipo e a massa de catalisador, o tamanho do leito, temperatura de reação e a razão de CO/vapor d'água.

Quanto ao tipo de catalisador e temperatura de reação, todas as cinéticas analisadas foram desenvolvidas para catalisadores metálicos (compostos, preferencialmente, por Cu/Zn/Al₂O₃) para reações a baixas temperaturas (150, 200 e 250°C). As mesmas cinéticas também foram testadas para 300°C (temperatura aplicada em catalisadores metálicos de médias temperaturas).

Uma informação importante acerca da reação química reversível de *shift* é determinar se a mesma avança significativamente a ponto de atingir seu equilíbrio ou se, por tratar-se de uma reação exotérmica, observar se a elevação da temperatura de reação reduz a conversão favorecendo a reação inversa. Já se a reação *shift* for cineticamente limitada, o aumento da temperatura sempre promoverá um aumento da taxa de reação e, conseqüentemente, sua conversão.

Devido à importância industrial da WGSR e do amplo mercado para o uso de células a combustível em aplicações energéticas num futuro próximo, muitos pesquisadores, como Song (2002) e Fuentes *et al.* (2011), tem investigado essa reação ao longo dos anos. Com isso muitos mecanismos e, conseqüentemente, equações de velocidade foram propostos. Para encontrar uma expressão para a velocidade de reação mais precisa para descrever o comportamento da WGSR à baixa temperatura, sobre catalisadores industriais comuns (à base de cobre) para aplicação em células a combustível, três modelos cinéticos foram selecionados para ajustar os dados experimentais encontrados na literatura. São eles:

a. Elementar

$$r_{WGSR} = k_1 P_{CO} P_{H_2O} - k_2 P_{CO_2} P_{H_2} \quad (6)$$

Em que: k_1 é a constante de velocidade direta da reação *shift*, k_2 é a constante de velocidade inversa da reação *shift* e P_{CO} , P_{CO_2} , P_{H_2O} , P_{H_2} são as pressões parciais do monóxido e dióxido de carbono, água e hidrogênio, respectivamente.

b. Newsome (1980)

$$r_{WGSR} = \frac{k P_{H_2O} P_{CO} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq} P_{CO} P_{H_2O}} \right)}{A P_{H_2O} + P_{CO_2}} \quad (7)$$

Em que: k é a constante de velocidade da reação *shift*, K_{eq} é a constante de equilíbrio da reação *shift* e A é determinada por uma equação fornecida pelo autor.

c. Criscuoli *et al.* (2000)

$$r_{WGSR} = \frac{k K_{CO} K_{H_2O} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq}} \right)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2} \right)^2} \times \frac{\rho_{cat}}{60} \quad (8)$$

Em que: ρ_{cat} é a massa específica do catalisador e K_{CO} , e são determinados por equações fornecidas pelo autor.

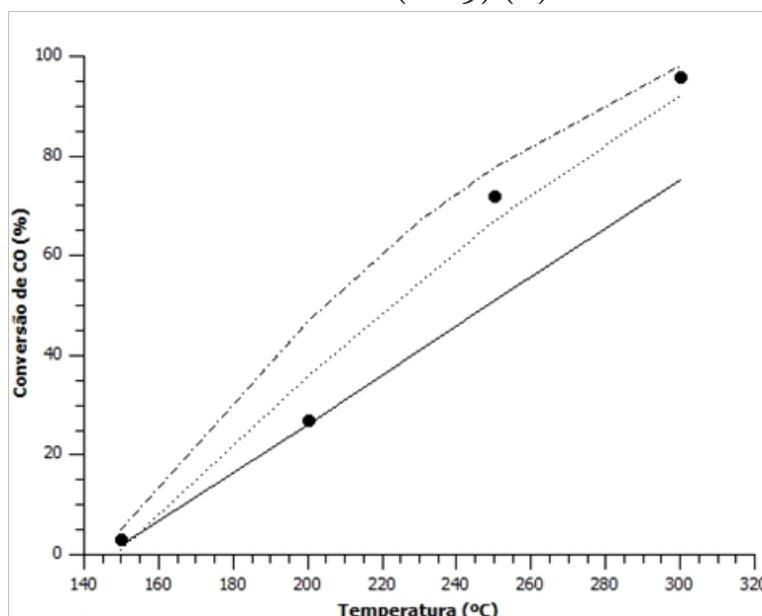
Para a determinação da equação cinética que melhor se ajusta aos dados experimentais, partiu-se das condições operacionais fornecidas por Guo *et al.* (2009), onde: o comprimento do reator e o diâmetro interno são 25 cm e 5 mm; a massa de catalisador utilizada foi de 0,2 g (60-80 mesh); a atividade dependente de temperatura foi avaliada no intervalo de temperatura de 150-300°C com uma velocidade espacial horária de gás (GHSV) de 30.000 h⁻¹; a razão CO/H₂O utilizada foi de 1/3.

O modelo matemático representado pelas equações acima (balanço de massa + velocidade da reação) foi resolvido numericamente com o auxílio da sub-rotina ODE45, disponível no software MATLAB. Como resultado, para cada simulação, com diferentes temperaturas e razões CO/H₂O, obtemos a quantidade de mols na saída do reator para cada componente da reação. Com esses dados, é fácil obter a conversão de CO e a seletividade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 abaixo, é possível verificarmos os resultados obtidos pelo modelo proposto para as três diferentes cinéticas escolhidas, frente aos dados cinéticos obtidos de Guo *et al.* (2009).

FIGURA 1 - PREVISÃO DO MODELO PROPOSTO, PARA A CINÉTICA ELEMENTAR (····), PARA A PROPOSTA POR NEWSOME (1980) (---) E PARA A PROPOSTA POR CRISCUOLI *ET AL.* (2000) (—) FRENTE AOS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DE GUO *ET AL.* (2009) (●).



FONTE: XXX

Os resultados acima apresentados condizem com os obtidos por Manrique *et al.* (2012), que utilizaram diversos modelos, inclusive um pseudo-homogêneo unidimensional, para a WGS e comparou com resultados experimentais, obtendo curvas com comportamento semelhante. Mediante análise da Figura 1, é possível afirmar que o modelo descrito pela equação (8), proposto por Criscuoli *et al.* (2000) é o que melhor representa os dados experimentais obtidos por Guo *et al.* (2009); assim, esta cinética estará associada ao modelo proposto nos simulações a seguir.

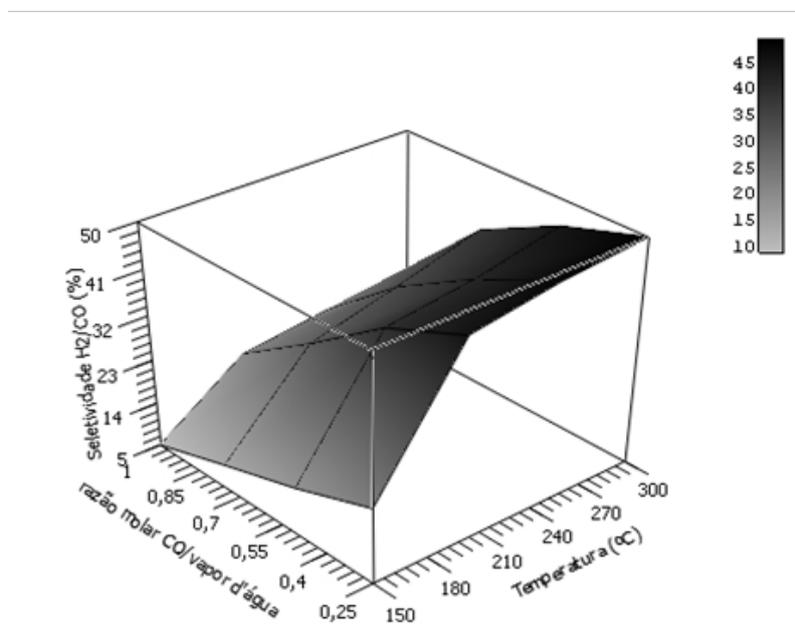
Segundo Choi e Stenger (2003), para manter constante a quantidade de CO que entra na célula a combustível, o controle da temperatura e a taxa de adição de água para a WGSR são de extrema importância para manter estável a operação da célula. Grandes variações na concentração de CO, que entram na célula de combustível, resultam em flutuações na corrente e na voltagem desta. Grandes variações na água que sai do reator de abatimento de CO farão o controle de umidade necessário para a operação adequada de uma célula do tipo PEM mais difícil.

Para os catalisadores do tipo metálico, quando a proporção de CO/vapor d'água é maior que 1/4, o desempenho do WGSR é sensível à variação da razão. Alternativamente, se a razão for inferior a 1/4, a variação da razão tem apenas uma pequena influência sobre o desempenho (CHEN *et al.*, 2008). Logo, as razões molares (CO/H₂O) utilizadas para a otimização serão 0,25, 0,5, 0,75 e 1.

Uma vez que o hidrogênio é um produto da reação do CO em presença de H₂O, a WGSR também produz H₂ adicional, para aplicações subsequentes (MACIEL *et al.*, 2013), como células a combustível. Logo, seria interessante que, além da diminuição de CO para evitar o envenenamento do catalisador da célula, pudéssemos aumentar o rendimento de hidrogênio. Por esse motivo, a seletividade global do H₂ em relação ao CO se mostra um importante fator para a modelagem da WGSR, visando a aplicação em células a combustível.

Os valores da seletividade do H₂ em relação ao CO, obtidos com base na simulação do modelo proposto associado à equação cinética que melhor representou os dados experimentais (equação 8), para variadas temperaturas (150, 200, 250 e 300°C) e diferentes proporções de CO/H₂O já pré-determinadas (0,25, 0,5, 0,75 e 1) encontram-se ilustrado na Figura 2.

FIGURA 2 - SIMULAÇÃO DA SELETIVIDADE PARA A TEMPERATURA VARIANDO ENTRE 150 E 300°C, PARA UMA RAZÃO MOLAR CO/VAPOR D'ÁGUA ENTRE 0,25 E 1.



FONTE: XXX

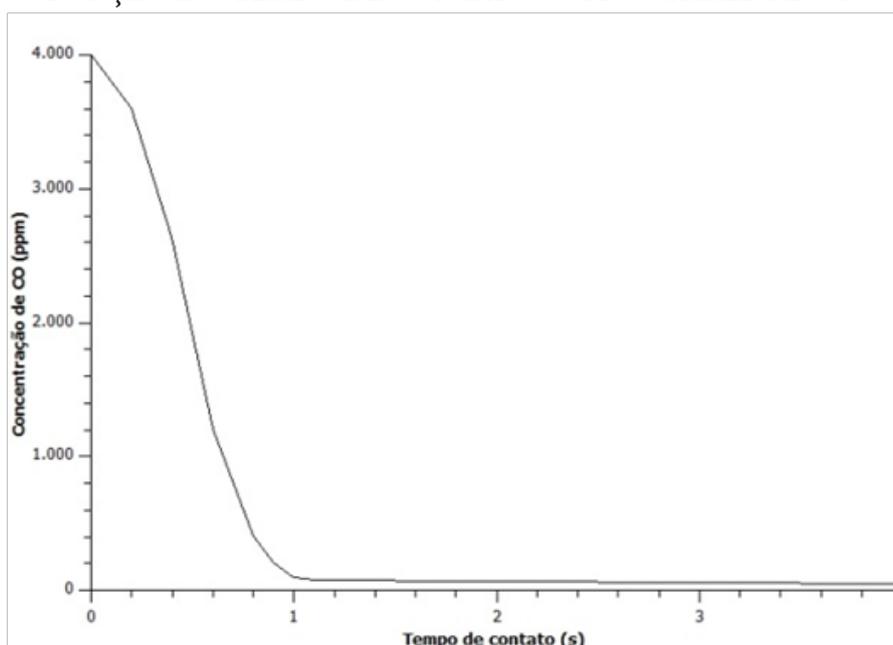
Analisando-se as informações fornecidas pela Figura 2, percebe-se que o melhor resultado para a seletividade (aproximadamente 50%) foi obtido para a maior temperatura utilizada (300°C) em conjunto com a menor razão molar CO/H₂O considerada (que foi 0,25).

De acordo com Menechini Neto *et al.* (2014), um reator de reforma a vapor de metanol, operando a uma temperatura elevada, implica na utilização de pequenas quantidades de catalisador e, conseqüentemente, um reator de tamanho reduzido para alcançar conversões elevadas de metanol (cerca de 100%). No entanto, existe uma necessidade de etapas adicionais para a purificação da corrente de hidrogênio para compensar uma grande quantidade de CO na corrente de efluente, que gira em torno de 4000 mg L⁻¹. Admitindo a vazão (15 mols s⁻¹) e composição de CO equivalente à da corrente efluente do reator de reforma a vapor de metanol estudado por Menechini Neto *et al.* (2014), realizou-se a simulação para as condições ótimas estabelecidas pela Figura 3, para assim determinar-se o tempo de contato necessário para que a concentração final de CO decaia de 4000 para 50 mg L⁻¹. O tempo de contato é definido na equação 9:

$$\tau = \frac{W}{F} \quad (9)$$

onde W é a massa do catalisador em kg e F a taxa de alimentação do leito catalítico em kg s⁻¹.

FIGURA 3 - SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE CO (—) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTATO COM O CATALISADOR.



FONTE: XXX

De acordo com as informações apresentadas pela Figura 3, o tempo de contato necessário para reduzir a concentração de CO de 4000 para 50 mg L⁻¹, concentração necessária para que o eletrodo de platina da célula a combustível não sofra envenenamento e, conseqüente, desativação, é de aproximadamente 4 s. Este valor é equivalente a um reator de comprimento aproximado de 1 m. Este não é um valor de comprimento inviável para a construção de um reator para uma célula a combustível. Porém, o custo de operação seria elevado devido à grande carga de catalisador necessária.

Com isso, percebemos que a modelagem para a WGS é uma área de estudo de extrema importância para o desenvolvimento de células combustíveis, principalmente no que diz a

respeito do desenvolvimento de um catalisador único para essa reação. Com o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, uma nova simulação para a seletividade mostrou que a melhor condição de trabalho (para aumentar a quantidade de H_2 formado e a quantidade de CO consumido) ocorreu na temperatura de $300^\circ C$ para uma razão molar de CO/H_2O de 1 para 4. Com esse resultado, foi possível prever o tempo de contato de 4 s para que uma quantidade real de CO formado durante a reforma a vapor do metanol, estabelecida por Menechini Neto, et al. (2014), pudesse ser removida, mantendo-se as condições ótimas estabelecidas.

É importante ressaltar que, embora a cinética descrita por Criscuoli *et al.* (2000) representou bem os dados experimentais, ela foi desenvolvida para ser aplicada a catalisadores utilizados em baixas temperaturas. Logo, um estudo experimental do catalisador de médias temperaturas deverá ser realizado a fim de que essa cinética possa ser creditada como adequada às condições em que aqui foi considerada uma boa representante.

4. CONCLUSÕES

Algumas expressões cinéticas foram apresentadas neste trabalho para a aplicação em um modelo pseudo-homogêneo sem dispersão axial que foi capaz de prever adequadamente o comportamento da WGSR sobre catalisadores comerciais compostos por $Cu/ZnO/Al_2O_3$, utilizados industrialmente em baixas e médias temperaturas, em um reator de leito fixo.

Foi observado em todas as simulações um perfil de conversão de CO muito parecido, porém a cinética representada pela equação (8) foi a que melhor representou os dados experimentais obtidos em literatura. Também se verificou que a conversão de CO aumentou, continuamente, com o aumento da temperatura.

Com o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, uma nova simulação para a seletividade mostrou a melhor condição de trabalho. Com esse resultado foi possível prever o tempo de contato necessário para reduzir uma quantidade de CO obtida experimentalmente (dado de literatura) para 50 mg L^{-1} (condição em que não ocorre o envenenamento do catalisador da célula a combustível). Porém, a cinética que melhor representou os dados foi desenvolvida para aplicação em baixas temperaturas e acabou sendo utilizada para médias temperaturas, o que deve ser considerado e analisado para aplicações em condições experimentais.

Os resultados deste estudo mostram-se importantes para a concepção global, otimização e controle dos reformadores de combustíveis, visando uma aplicação comercial viável, possível graças à geração de correntes de alimentação de hidrogênio livre de CO para células a combustível.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

BIBLIOGRAFIA

BABITA, K., SRIDHAR, S., RAGHAVAN, K. V. Membrane reactors for fuel cell quality hydrogen through WGSR-review of their status, challenges and opportunities. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 36, 2011, p. 6671-6688.

BROUWER, J. On the role of fuel cells and hydrogen in a more sustainable and renewable energy future. **Current Applied Physics**, v. 10, 2010, p. S9-S17.

CHEN, W. H., HSIEH, T. C., JIANG, T. L. An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction. **Energy Conversion and Management**, v. 49, 2008, p. 2801-2808.

CHOI, Y., STENGER, H. G. Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. **Journal of Power Sources**, v. 124, 2003, 432-439.

CRISCUOLI, A, BASILE, A, DRIOLI, E. An analysis of the performance of membrane reactors for the water gas shift reaction using gas feed mixtures. **Catalysis Today**, v.56, 2000, p. 53- 64.

FUENTES, E. M. et al. A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGSR. **Catalysis Today**, v. 171, 2011, p. 290-296.

GOKHALE, A. A., DUMESIC, J. A., MAVRIKAKIS, M. On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper. **Journal of the American Chemical Society**, 130, 2008, p. 1402-1414.

GUO, P. et al. Cu/ZnO/Al₂O₃ water-gas shift catalysts for practical fuel cell applications: the performance in shut-down/start-up operation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, 2009, p. 2361 -2368.

HERWIJNEM, T. V., JONG, W. A. Kinetics and Mechanism of the CO shift on Cu/ZnO. **Journal of Catalysis**, v. 63, 1980, p. 83-93.

JEONG, D. W. et al. Low-temperature water-gas shift reaction over supported Cu catalysts. **Renewable Energy**, v. 65, 2014, p. 102-107.

LI, Y., FU, Q., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu-and Ni-loaded cerium oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, 2000, p. 179-191.

LIMA, D. F. B. et al. Modeling and Simulation of Water Gas Shift Reactor: An Industrial Case. **Petrochemical. InTech**. 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/petrochemicals/modeling-and-simulation-of-water-gas-shift-reactors-an-industrial-case>>.

MACIEL, C. G. et al. Hydrogen production and purification from the water-gas shift reaction on CuO/CeO₂ – TiO₂ catalysts. **Applied Energy**, v. 12, 2013, p. 52-59.

MANRIQUE, Y. A. et al. Modeling and Simulation of a Packed-bed Reactor for Carrying out the Water-Gas Shift Reaction. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 10, 2012, p. 1542-6580.

- MENECHINI NETO, R, SANTOS, O. A. A. dos, JORGE, L. M. de M. Modeling and simulation of an isothermal reactor for methanol steam reforming. **Acta Scientiarum**, v. 36, 2014, p. 295-301.
- NEWSOME, D.S. 1980. The water gas shift reaction. **Catalysis Reviews-science and Engineering**, v. 21, 1980, p. 275 – 318.
- NOOR, T, GIL, M. W., CHEN, D. Production of fuel-cell grade hydrogen by sorption enhanced water-gas shift reaction using Pd/Ni-Co catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.150-151, 2014, p. 585-595.
- PANAGIOTOPOULOU, P., KONDARIDES, D. I. A comparative study of the water-gas shift activity of Pt catalysts supported on single (MO_x) and composite (MO_x/Al₂O₃, MO_x/TiO₂) metal oxide carriers. **Catalysis Today**, v. 127, 2007, p. 319–329.
- QIHAI, L., XINFANG, D., ZILI, L. 2014. Performance of Ni/Nano-ZrO₂ Catalysts for CO Preferential Methanation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 22, 131-135.
- RODRIGUEZ, J. A., LIU, P., WANG, X., WEN, W., HANSON, J., HRBEK, J., PÉREZ, M., EVANS, J. 2009. Water-gas shift activity of Cu surfaces and Cu nanoparticles supported on metal oxides. **Catalysis Today**, 143, 45-50.
- SCHULZ, R.; GOURLING, A.; HIERINGER, W. Mechanisms of the Water-Gas Shift Reaction Catalyzed by Ruthenium Pentacarbonyl: A Density Functional Theory Study. **Inorganic Chemistry**, v. 52, 2013, p. 4786–4794.
- SHISHIDO, T. et al. Water-gas shift reaction over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation. **Applied Catalysis A: General**, 303, 62-71, 2006.
- SONG, C. 2002. Fuel processing for low temperature and high temperature fuel cells challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, n.77, 17-49.
- SUBRAMANIAN, V. et al. Synthesis of a novel nano-sized Pt/ZnO catalyst for water gas shift reaction in medium temperature application. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, n. 142, p. 1075-1081, 2012.
- SUN, J. et al. Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 29, p. 1075-1081, 2004.
- TAO F., MA Z. 2013. Water-gas shift on gold catalysts: catalyst systems and fundamental studies. **Phys Chem Chem Phys**, n. 15, p. 15260-15270.
- XIE, D. et al. Syngas production from oxidative methane reforming and CO cleaning with water gas shift reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 38, p. 10826-10832, 2003..
- YANG, M.; ALLARD, L. F.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Atomically Dispersed Au–(OH)_x Species Bound on Titania Catalyze the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 3768–3771, 2013.
- ZHANG, Y. et al. CuO/ZrO₂ catalysts for water-gas shift reaction: Nature of catalytically active copper species. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 39, p. 3746-3754, 2014.

CARACTERIZAÇÃO E MONITORAMENTO DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL DE UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

Atila Brizola Ribas¹, Carlos Magno de Sousa Vidal² e Rodrigo Lima³

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Tecnologia de produção de celulose e papel

RESUMO

Uma estação de tratamento de efluente industrial tem o objetivo de tratar o efluente gerado em seu processo de produção e adequá-lo para reuso ou para despejo no corpo hídrico. O monitoramento de uma estação de tratamento de efluentes se mostra de grande importância, uma vez que assim será observado o seu desempenho e se os parâmetros para lançamento estão sendo atendidos. O monitoramento é feito através da caracterização do efluente e do acompanhamento diário dos resultados obtidos nas análises. O efluente da indústria de celulose e papel tende a variar de acordo com o tipo de papel produzido. Mesmo variando a composição do efluente, a estação de tratamento deverá adequá-lo para lançamento. Através de parâmetros como pH, temperatura, turbidez, cor, DQO e DBO, podemos avaliar o desempenho da estação de tratamento e a qualidade do efluente a ser lançado. O monitoramento realizado neste trabalho comprovou a eficiência da ETE no tratamento de seu efluente, estando todos os parâmetros estudados de acordo com a legislação.

Palavras-chave: Monitoramento de ETE, efluente industrial, celulose e papel.

1 Mestre em Infraestrutura Aeronáutica e professor da Faculdade de Tecnologia da Indústria – SENAI – e-mail: <atila88@gmail.com>.

2 Mestre em Engenharia Civil, doutor em Engenharia Civil e professor da Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO – e-mail: <cacavidal@yahoo.com.br>.

3 Mestre em Ciências Florestais, doutor em Engenharia Florestal e professor da Faculdade de Tecnologia da Indústria – SENAI – e-mail: <rodrigo.lima@pr.senai.br>.

ABSTRACT

A treatment plant effluent is designed to treat wastewater generated in their production process and adapt it for reuse or for discharge in the water body. The monitoring of a wastewater treatment plant is shown of great importance, so that each time their performance will be observed and the parameters for release are met. The monitoring is done through the characterization of the effluent and the daily monitoring of analysis results. Effluent from pulp and paper tends to vary with the type of paper produced. Even varying the composition of the effluent treatment station should tailor it to launch. Parameters such as pH, temperature, turbidity, color, COD and BOD can evaluate the performance of sewage treatment and effluent quality to be released. The monitoring carried out in this work proved the efficiency of the wastewater treatment plant to treat its effluent, with all parameters studied according to law.

Key-words: Monitoring of wastewater treatment plant, industrial wastewater, pulp and paper.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é referência internacional no setor de celulose e papel, pois além de ser um dos principais produtores mundiais, detém ótimas práticas sustentáveis (BRACELPA, 2009).

As indústrias de celulose e papel usam grande quantidade de água em seu processo produtivo. Para a produção de papel cartão, o consumo está entre 18,6 e 48,3 m³ por tonelada, todavia, para a produção de papel de embalagem, o consumo pode atingir 91,3 m³ por tonelada (O PAPEL, 2009).

O uso da água na indústria ocorre em diferentes formas, tais como: incorporação ao produto, lavagem do maquinário, sistemas de resfriamento, produção de vapor, águas usadas no processo de formação do produto, entre outros. As águas utilizadas são contaminadas por resíduos do processo industrial, originando assim os efluentes líquidos (GIORDANO, 1999).

As características variam de acordo com o processo de produção, matéria-prima, tecnologia de processo, reutilização de água residual e quantidade de água empregada no processo (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004).

O processo de fabricação pode ser englobado em cinco etapas: preparação da madeira, polpação, lavagem, branqueamento e fabricação de papel (ALI e SREEKRISHNAN, 2001). A combinação do efluente das etapas unitárias do processo de fabricação gera o efluente final (TAMBOSI, 2005).

Segundo Thompson et al. (2001), a grande maioria das ETEs (Estações de Tratamento de Efluente) presente nas indústrias do setor de celulose e papel contempla um tratamento primário (flotação ou sedimentação), tratamento secundário (processo biológico) e, facultativamente, tratamento terciário, quando necessário.

De acordo com Lora (2002), antes de implementar uma ETE é necessário munir-se do conhecimento sobre a composição dos efluentes gerados nas operações unitárias do processo, bem como sua variação no tempo.

Para realizar a caracterização dos efluentes é necessário uma coleta *in loco*, realização das análises laboratoriais e determinação dos parâmetros sanitários que representam a carga orgânica e a carga tóxica dos efluentes. Em conjunto é feito as medições de vazão para obter-se os dados de quanto efluente é gerado (GIORDANO, 2004).

Embora o efluente da indústria de celulose e papel se altere em função do tipo de material produzido e dos processos empregados, inúmeras substâncias químicas já foram identificadas dentre seus componentes, compreendendo organoclorados, metais pesados, ácidos e resinas.

Com a composição do efluente em mãos, surge o desafio de reduzir ao máximo as cargas de toxicidade através de tratamentos físico-químicos e biológicos, atendendo assim às legislações vigentes e evitando danos ao meio ambiente. Deste modo, também torna-se factível o dimensionamento dos processos de tratamento, bem como estabelecer uma estimativa dos custos para implantação e operação do sistema.

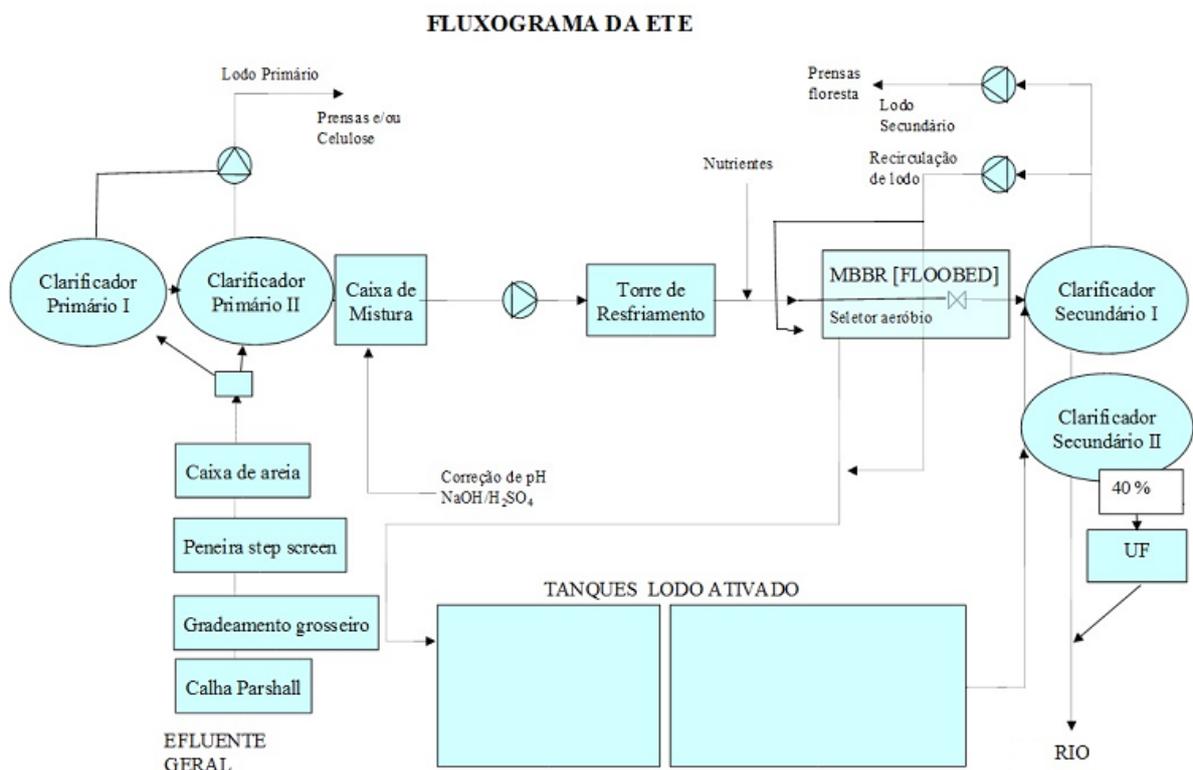
Durante a operação da ETE, o monitoramento do afluente já tratado é muito importante para analisar a qualidade do tratamento, evitar problemas, e sempre que possível inserir melhorias no sistema (SPERLING, 2005). Manutenções periódicas no sistema de tratamento tornam-se necessárias para garantir o funcionamento adequado.

Neste contexto, o objetivo desta pesquisa é caracterizar o efluente de uma indústria de celulose e papel, fazer o monitoramento de sua estação de tratamento de efluente e avaliar seu desempenho.

2. METODOLOGIA

A estação de tratamento de efluentes estudada tem uma vazão de projeto de 3000 m³/dia. Consta em sua estrutura calha parshall, gradeamento grosseiro, peneira step screen, caixa de areia, clarificador primário, caixa de mistura, torre de resfriamento, seletor aeróbio, tanques de lodo ativado, clarificadores secundário e um sistema de membranas (ultrafiltração). O fluxograma desta estação encontra-se na Figura 1.

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL ESTUDADA.



FONTE: XXX

As amostras de afluente e efluente para realização das análises foram coletadas logo após a Calha Parshall e o Clarificador Secundário II (antes da sua chegada na estação de ultrafiltração) respectivamente.

Para o monitoramento da ETE estudada é primordial estabelecer o monitoramento dos efluentes hídricos e controle do desempenho da estação de tratamento de efluentes, visando o atendimento aos requisitos legais pertinentes.

Os parâmetros utilizados nesta pesquisa foram pH, cor, temperatura, turbidez, DQO e DBO5. Também são realizadas análises de outros parâmetros nos laboratórios da ETE, porém não foram acatados para esta pesquisa.

As análises dos efluentes são realizadas, diariamente, semanalmente, quinzenalmente, mensalmente ou como pré-definido na literatura utilizada. Todas as análises são baseadas no Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998).

Os dados que foram analisados para chegar à caracterização do efluente, passando assim pelo seu monitoramento, foram realizados no período de janeiro de 2010 a junho de 2010.

3. DESENVOLVIMENTO

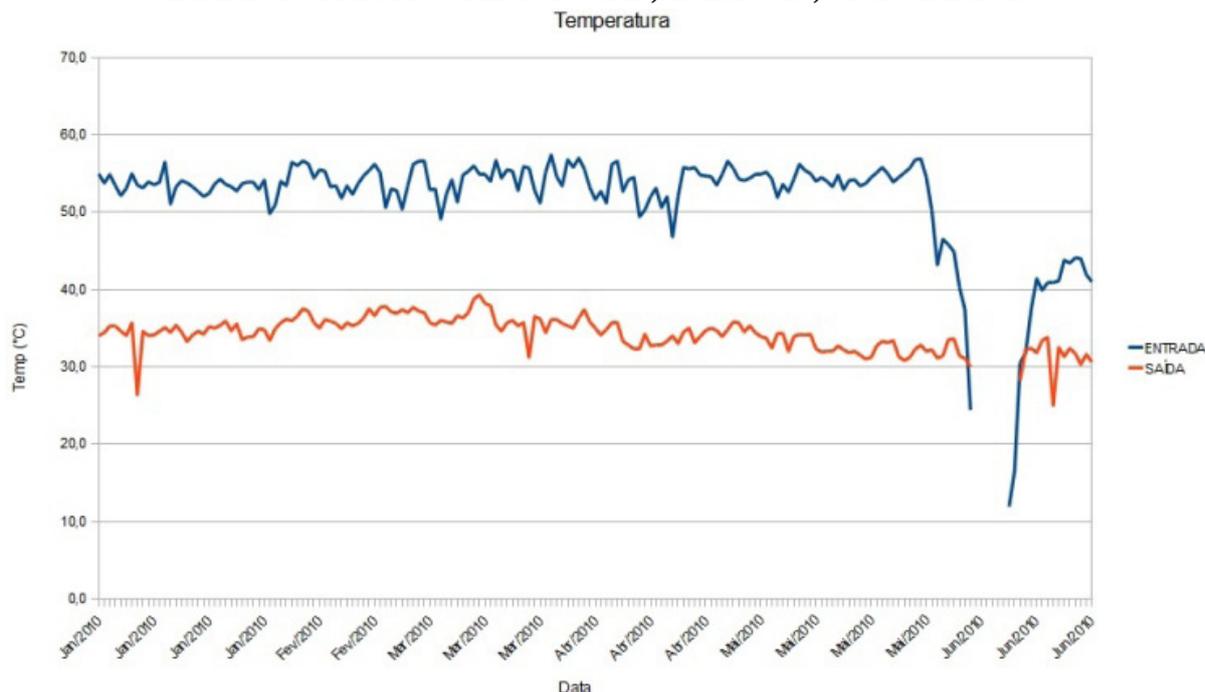
Os resultados das análises obtidas para os afluentes e efluentes da ETE foram postados em gráficos presentes nas Figuras 2, 3, 4, 5, 6 e 7. Os resultados podem ser influenciados por problemas e manutenções feitas na linha de produção, acidentes, problemas de maquinário e erros na operação, que também resultam na alteração da característica do efluente.

3.1 TEMPERATURA

A temperatura do efluente atinge valores elevados na ETE devido ao aquecimento da água na linha de produção. O digestor de cavacos opera em temperaturas de 110°C a 120°C com elevada pressão. No processo de deslignificação, conhecido também como pré-branqueamento, é realizada uma operação pressurizada e com temperaturas girando em torno de 100°C. Além desses processos de fabricação que são realizados em alta temperatura, o fator principal de formação de um efluente com temperatura relativamente elevada deve-se à etapa de formação da folha de papel propriamente dita, onde há um grande aquecimento.

A Figura 2 mostra as temperaturas de entrada e de saída do efluente na estação de tratamento. Esta ainda é munida de 3 torres de resfriamento para diminuir a temperatura do efluente e adequá-la às normas de lançamento, e também para atender às temperaturas ideais no tratamento biológico, sendo que temperaturas acima de 40° C são impróprias aos microrganismos (SPERLING, 2005). Efluentes lançados com alta temperatura podem provocar a diminuição do oxigênio do corpo receptor. Este deve ser lançado a uma temperatura máxima de 40° C, segundo a resolução CONAMA n° 357/05.

FIGURA 2 – GRÁFICO DE TEMPERATURA DO EFLUENTE DE ENTRADA E SAÍDA DA ETE ESTUDADA NO PERÍODO DE JANEIRO A JUNHO DE 2010.



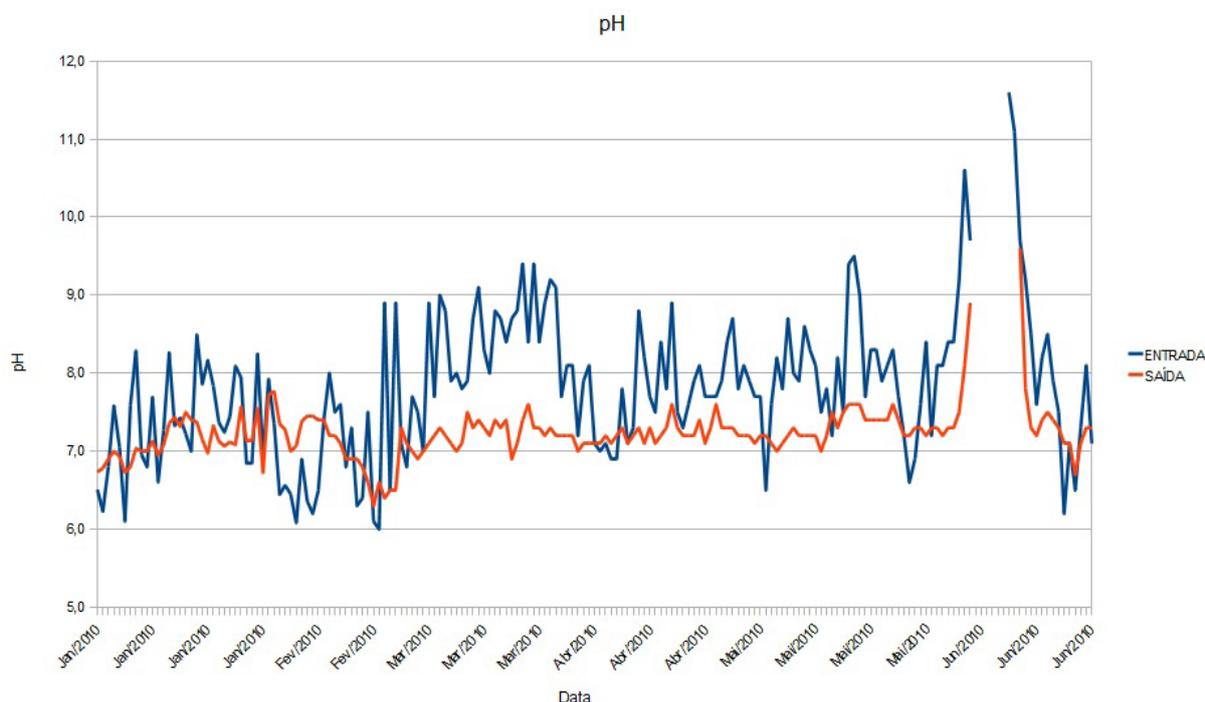
Como pode ser observado na Figura 2, o efluente de saída atende aos parâmetros normativos para lançamento com 100% das temperaturas abaixo de 40°C. No início do mês de junho é notável uma queda no gráfico, isso deve-se à “parada geral” que ocorre na indústria em questão nesse período. A parada geral acontece com o objetivo de realizar a manutenção das máquinas, tanto na linha de produção como também na estação de tratamento de efluentes, e nesse momento os equipamentos são estagnados para sua manutenção. Esta alteração também poderá ser observada nos demais gráficos presentes nessa pesquisa.

3.2. PH

O pH do efluente tende a ser básico devido ao fato de que no processo produtivo (durante a obtenção da celulose) utiliza-se o método “Kraft”, que caracteriza-se por ser um processo alcalino. Na Figura 3, pode ser analisada a curva do pH de entrada e de saída, sendo que logo após o decantador primário ocorre a correção do pH, realizada por um dosador automático, visto que é necessário um pH adequado para o funcionamento esperado do tratamento biológico (etapas subsequentes).

A variação do pH deve-se aos inesperados problemas na linha de produção, como o lançamento de cinzas, sabões, água alcalina, licor, tinta, filtrados, condensados, entre outros resíduos que estão susceptíveis ao lançamento, ressaltando que a ETE está preparada para tratar independentemente de qualquer lançamento inesperado.

FIGURA 3 – GRÁFICO DE pH DO EFLUENTE DE ENTRADA E SAÍDA DA ETE ESTUDADA NO PERÍODO DE JANEIRO A JUNHO DE 2010.



Os valores de pH do efluente final encontram-se dentro dos padrões de emissão que varia de 5 a 9, onde foi observado um tratamento eficiente.

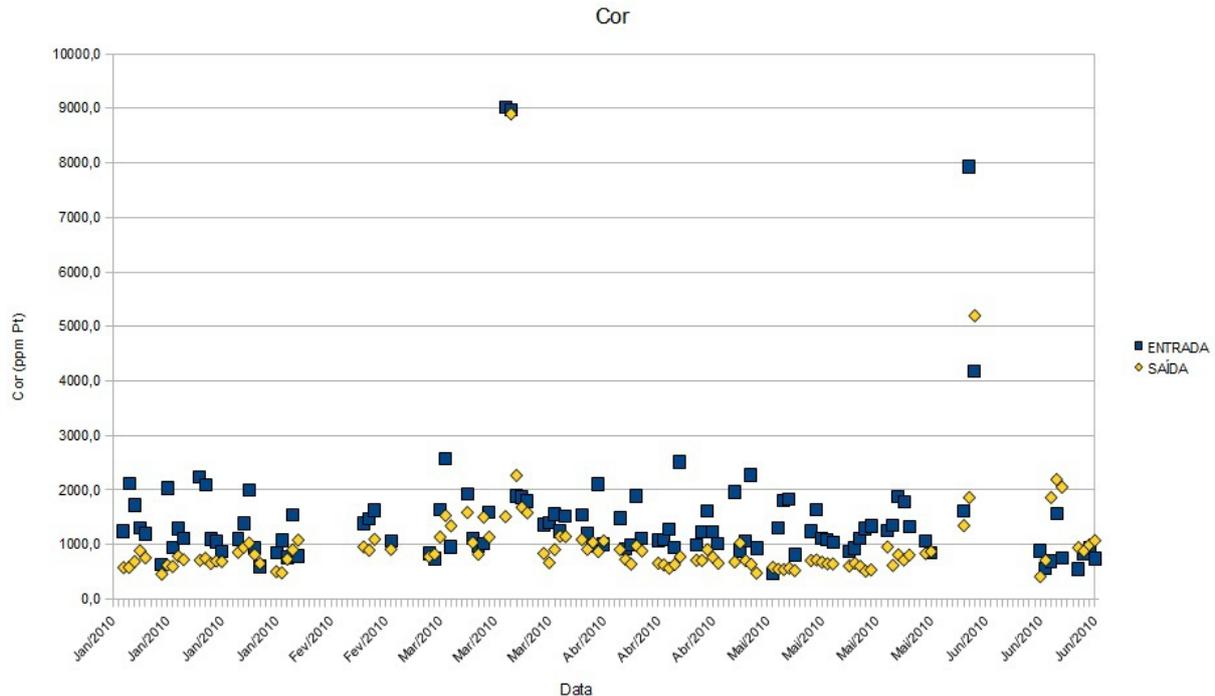
3.3. COR

Na Figura 4 é apresentado o gráfico com as curvas do afluente (efluente na entrada da ETE) e do efluente (já tratado) de cor. A cor basicamente tem origem nos licores escuros resultantes do processo de cozimento. A razão da grande variação da cor se deve ao uso de produtos (licor branco e/ou licor negro) na linha de produção e da demanda de determinados tipos de papel, por exemplo, na produção do papel kraft é utilizado licor branco diluído, o que pode alterar a cor final se a demanda desse tipo de papel estiver em alta ou não existir.

Para encaminhar o efluente para uma unidade de tratamento avançado, equipada com membranas, deve-se ter um residual de cor baixo. Apesar dos resultados apresentados serem bons, e este parâmetro não representar um entrave na legislação para seu lançamento, ainda deveria apresentar valores menores para um possível tratamento avançado posteriormente.

É difícil remover cor de efluente de papel e celulose, sendo necessário, muitas vezes, implementação de processos oxidativos avançados, uma vez que efluentes com valores elevados de cor e turbidez inviabilizam seu reuso.

FIGURA 4 – GRÁFICO DE COR VERDADEIRA DO EFLUENTE DE ENTRADA E SAÍDA DA ETE ESTUDADA NO PERÍODO DE JANEIRO A JUNHO DE 2010.



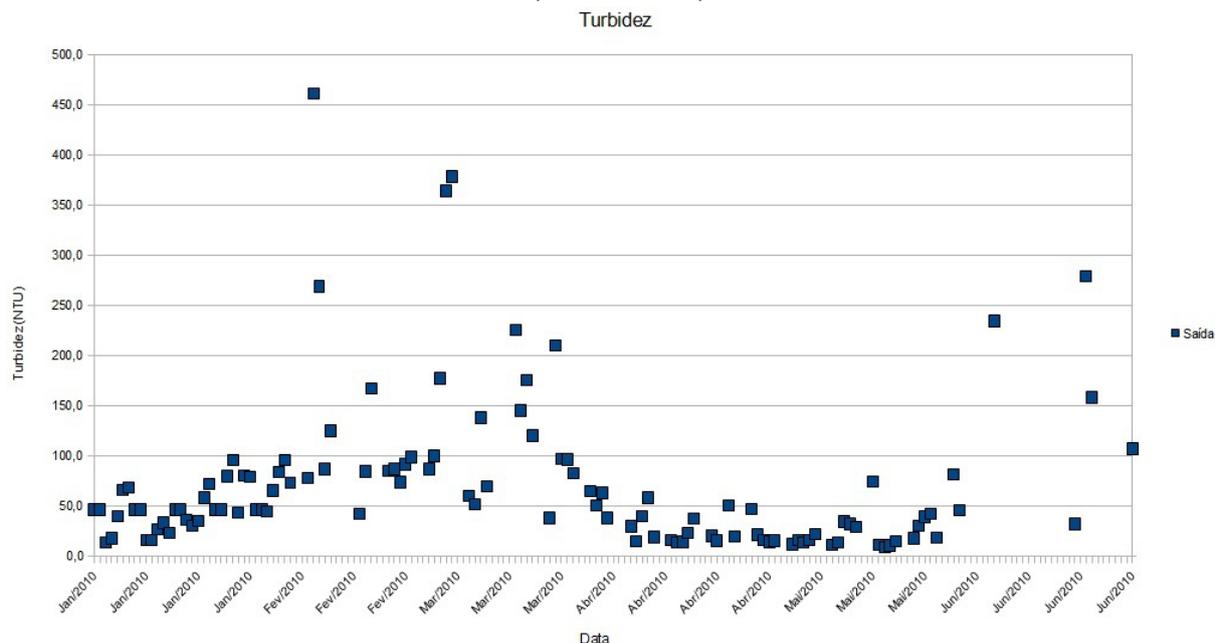
No mês de março, pode-se observar valores altos de quase 9000 ppm Pt; isso deve-se a um problema na linha de produção, que acabou resultando em um efluente carregado de licor negro. E assim como nos gráficos anteriores temos uma alteração na série de dados no período de junho, devido à parada geral da fábrica.

3.4. TURBIDEZ

O lançamento do efluente in natura no corpo hídrico resulta na alteração da turbidez e da cor, interferindo na penetração da luz e nos processos fotossintéticos, culminando na diminuição na quantidade de oxigênio e causando eutrofização do sistema.

Os dados apresentados na Figura 5 mostram valores de turbidez constantes, 86% deles entre 10 NTU e 80 NTU. Levando-se em consideração os parâmetros estabelecidos pela resolução do CONAMA 357/05, os níveis de lançamento do efluente estão obedecendo à norma, em sua maioria, sendo este o limite para lançamento de até 100 NTU.

FIGURA 5 – GRÁFICO DE TURBIDEZ DO EFLUENTE DE SAÍDA DA ETE ESTUDADA NO PERÍODO DE JANEIRO A JUNHO DE 2010.



Alguns valores elevados foram observados, todos eles foram resultantes de problemas na linha de produção, que acarretaram em lançamento de licor negro, licor verde, tinta e até um transbordo do cozinhador de cavacos.

Na turbidez não se analisa dados de entrada; primeiramente porque não é considerado um requisito legal, sendo assim as análises de turbidez começaram a ser realizadas para observar se o desempenho necessário para o efluente seguir para a ultrafiltração estaria sendo alcançado.

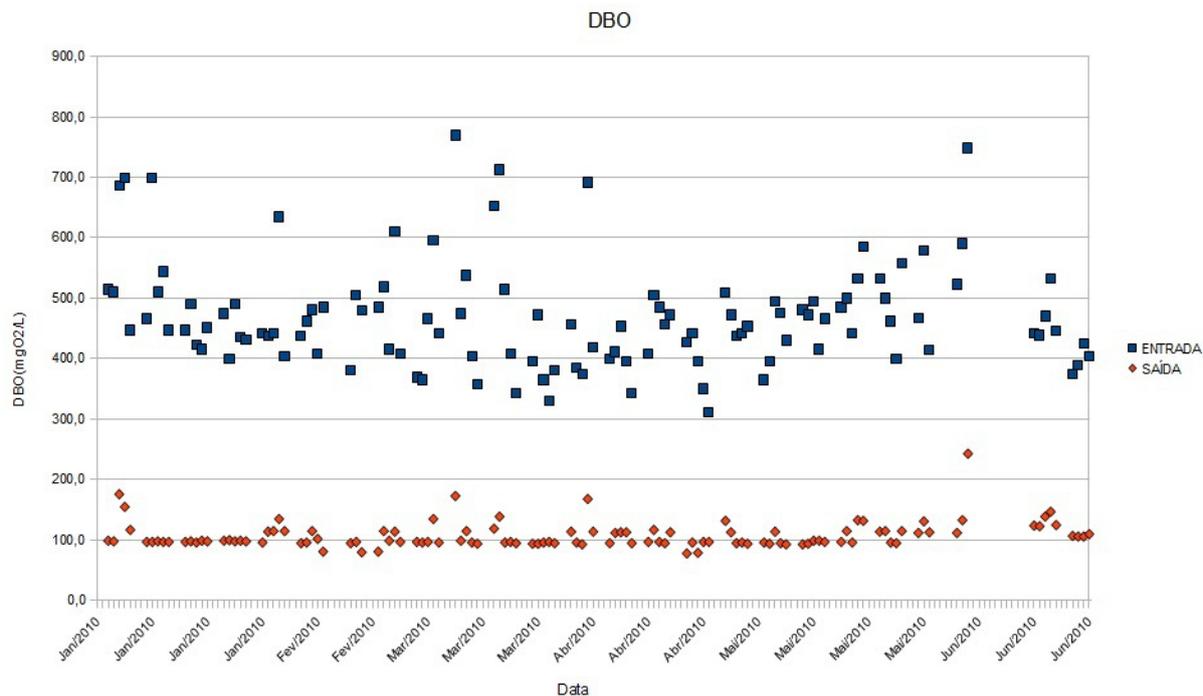
3.5. DBO₅

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) representa a necessidade relativa de oxigênio requerido para decomposição da matéria orgânica por microrganismos.

É importante realizar análise de DBO₅, sendo que deste modo pode-se indicar a fração biodegradável presente no efluente e a taxa de degradação da matéria orgânica (SPERLING, 2005).

A Figura 6 apresenta os valores de DBO₅ na entrada e na saída da ETE, ou seja, do esgoto bruto e efluente final da ETE, durante os meses de janeiro a junho de 2010. Os valores gerados do efluente tratado da ETE apresentaram poucas variações e foram dentro dos parâmetros estabelecidos na legislação (50 mgO₂/L). O bom desempenho da ETE deve-se ao excelente potencial de remoção da matéria orgânica, sendo indicado pela DBO₅.

FIGURA 6 – GRÁFICO DE DBO_5 DO EFLUENTE DE ENTRADA E SAÍDA DA ETE ESTUDADA NO PERÍODO DE JANEIRO A JUNHO DE 2010.



Fica claro no gráfico acima a constância do funcionamento do tratamento. Ainda que haja variância nos dados de entrada, o desempenho da ETE permanece inalterado.

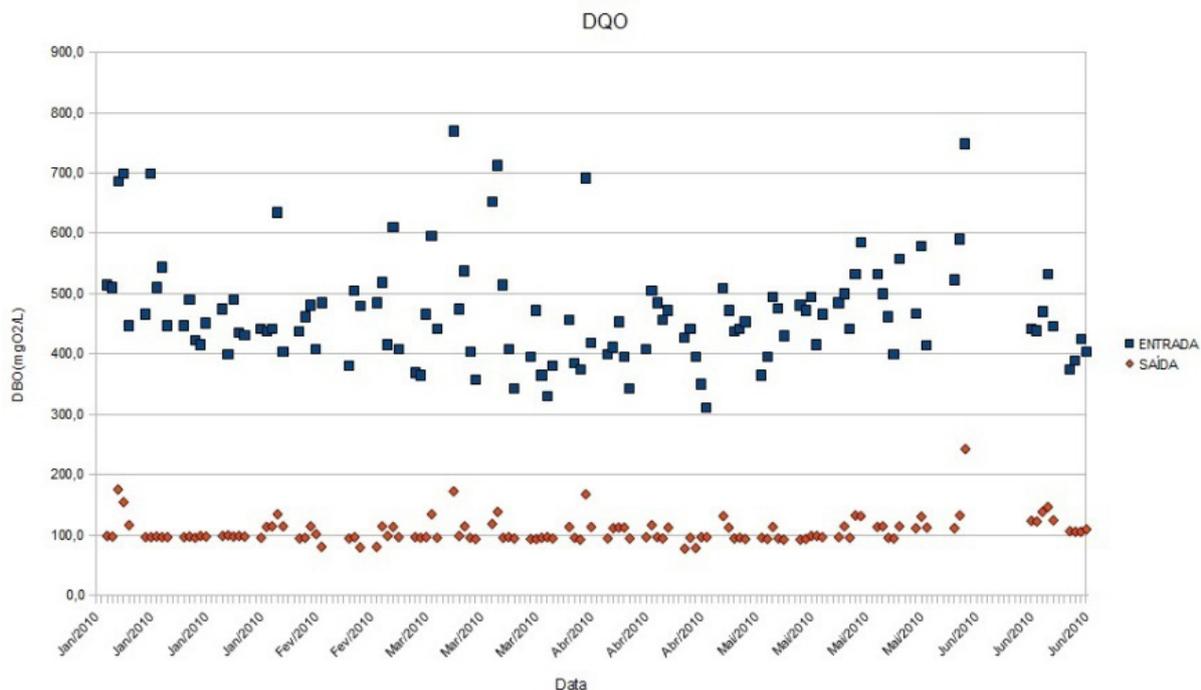
3.6. DQO

Semelhante à DBO_5 , a DQO corresponde à demanda química de oxigênio para a oxidação da matéria orgânica.

Os valores apresentados na Figura 7 mostram os dados obtidos no período de janeiro a junho, do efluente de entrada e saída da ETE. Valores esses que apresentam constância após o tratamento. A DQO para lançamento deve apresentar valores abaixo de 263,8 mgO₂/L, estes estabelecidos como meta pelo IAP. Como observado no gráfico, todos os valores estão dentro dos parâmetros.

Podemos observar também uma variação nos valores de entrada da DQO; deve-se às diferentes espécies de componentes químicos e suas variadas dosagens utilizadas na produção do papel, podendo alterar-se de acordo com a demanda de determinados tipos de papel.

FIGURA 7 – GRÁFICO DE DQO DO EFLUENTE DE ENTRADA E SAÍDA DA ETE ESTUDADA NO PERÍODO DE JANEIRO A JUNHO DE 2010.



Um dos objetivos desta ETE é desenvolver com eficácia a remoção da matéria orgânica, a fim de obedecer a normativa de lançamento e preservar o corpo hídrico receptor. Deste modo, é verificada uma eficiência de remoção no período de janeiro a junho de <85% para DQO e <90% para DBO₅.

4. CONCLUSÃO

Pode-se concluir com este trabalho que, ao fim do monitoramento de seis meses, foram obedecidos os parâmetros estabelecidos pelo CONAMA e pelo IAP. Ainda assim, cabe às indústrias investirem cada vez mais nos seus tratamentos de efluentes, visando cada vez mais uma melhor remoção.

Apesar de alguns dados observados apresentarem resultados acima do permitido pelas normas, ainda assim não representam nem 1% do total observado, ressaltando a constância de desempenho. Ainda que a produção estivesse em crescimento, a ETE manteve o desempenho necessário para que o efluente seguisse para o corpo receptor.

O efluente final atualmente está sendo 100% destinado ao corpo hídrico, porém com a melhoria do efluente e após ser submetido a um tratamento avançado por membranas (tratamento ocioso na atualidade), o efluente estará apto para ser reutilizado em processos menos nobres.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem:

À empresa que cedeu os dados;

Ao Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO;

À Faculdade de Tecnologia da Indústria – Sistema FIEP.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7229 - Construção e Instalação de Fossas Sépticas e disposição dos efluentes finais**. Rio de Janeiro: ABNT, 37 p, 1993.

ABTCP - **Associação Brasileira Técnica de Papel e Celulose**. Disponível em: <www.abtcp.org.br>

ALI, M.; SREEKRISHNAN, T.R. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. **Advances in Environmental Research**, p. 175-196, 2001.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater**. 19th ed. APHA-AWWA-WEF. 1998.

BRACELPA – **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL** .. São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.bracelpa.com.br>>

Brasil, CONAMA. **Resolução nº 357**. Brasília. 2005.

GIORDANO, G. **Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgotos**. Niterói – RJ, 1999. 137 p. Dissertação de Mestrado (Ciência Ambiental) Universidade Federal Fluminense, 1999.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Mato Grosso. 2004. Disponível em: <<http://72.29.69.19/~nead/disci/gesamb/doc/mod7/2.pdf>>.

LORA, E. E. S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, industrial e de transporte**. 2º ed. Rio de Janeiro: Interciência. 2002. 481 p.

MEDEIROS, D. R. **Tratamento de efluentes do branqueamento da polpa celulósica por processos oxidativos avançados baseados em ozônio**. São Carlos, Tese (Doutorado) – Escola de engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. 223 p. 2008.

O PAPEL. **Benchmarking ambiental na indústria de celulose e papel**. Informe técnico da revista O Papel junho/2009. São Paulo, SP. Disponível em: <http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1251302938_d9dd1703fb7ee71abcc8e5c_3747_3a806_27356785.pdf> Acesso em: 08 out. 2010.

POKHREL, D., VIRARAGHAVAN, T. **Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater – a Review.** Science of the Total Environment. 333:37-58 (2004).

TAMBOSI, J. L. **REMEDIÇÃO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E COAGULAÇÃO FÉRRICA.** Florianópolis – SC, 2005. 131 p. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C.F. (2001). **The treatment of pulp and paper mill effluent: a review.** Bioresource Technology, 77, 275-286.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3. Ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais. 452 p. 2005.

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE DO SABÃO DE TALL OIL EM LABORATÓRIO

Maicon Ramon Bueno¹, Janaina Ferreira Quintiliano², Rubiane Ganascim Marques³

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Tecnologia de produção de celulose e papel

RESUMO

A atual preocupação com aspectos de conservação ambiental faz com que muitas empresas adotem métodos de reciclagem para seus resíduos, tornando-os matérias-primas para outros ciclos de produção ou convertendo-os em subprodutos. Além de ambientalmente corretas, tais utilizações agregam valor ao resíduo anteriormente descartado, gerando lucro e economia de recursos como energia. Assim, o tall oil torna-se um importante subproduto dos processos de fabricação de celulose Kraft que usam madeiras de coníferas resinosas. No cozimento de madeira de Pinus, porcentagens apreciáveis de ácidos graxos e resinosos são liberadas e dissolvidas no licor de cozimento como sabões de sódio. A estes ácidos, juntamente com as impurezas do licor negro e material neutro, dá-se a denominação espuma de sabão ou sabão de tall oil. O presente trabalho teve como objetivo fazer uma revisão bibliográfica sobre o sabão de tall oil, além do desenvolvimento de técnica laboratorial para aferição da densidade aparente do mesmo, devido a formação de espuma. A utilização do antiespumante para verificação da densidade aparente mostrou-se muito eficaz para redução do volume do sabão decorrente da formação de espuma devido agitação durante coleta, possibilitando uma boa equiparação entre os valores obtidos em laboratório e via instrumento in-situ.

Palavras-chave: *tall oil*, sabão de *tall oil*, densidade aparente.

1 Mestre em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá e professor do curso Engenharia Civil da Faculdade de Telêmaco Borba.

2 Mestranda do curso Engenharia sanitária e Ambiental, Universidade Estadual de Ponta Grossa janainaquintiliano@hotmail.com

3 Doutora em Engenharia Química; Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco, professora doutora do curso de Química < rubianegm@gmail.com >

ABSTRACT

The current concern with aspects of environmental conservation causes many companies to adopt recycling methods for their waste, making the raw materials for production cycles or converting them into products. In addition to environmentally friendly, such uses add value to the previously discarded waste, generating income and saving resources and energy. So tall oil, it becomes an important byproduct of manufacturing processes that use cellulose Kraft softwood coniferous woods. In the cooking of pinewood appreciable percentages of resin and fatty acids are released and dissolved in the cooking liquor as sodium soaps. In these acids, with the impurities of the black liquor and neutral material, gives the denomination soapy water or tall oil soap. This study aimed to review the literature on tall oil soap, and the development of laboratory technique for measuring the density of the soap, because foaming. The use of antifoam to verify the apparent density was very effective for reducing the volume of soap due to foaming due to agitation during collection, enabling a good match between the values obtained in laboratory and in-situ instrument.

Keywords: tall oil, tall oil soap, density.

1. INTRODUÇÃO

As madeiras de coníferas, especialmente *Pinus*, contêm aproximadamente 3% de uma fração de baixa massa molecular constituída por ácidos resinosos livres, ácidos graxos de cadeia longa, esteróis, terpenos voláteis e outros materiais insaponificáveis. Os glicerídeos e os ácidos resinosos são saponificados durante o processo de digestão alcalina, e o sabão resultante é dissolvido no licor do processo de polpação, chamado sabão de *tall oil*. (J. Drew, Naval Stores Production Chemistry and Utilization, Ed. D. F. Zinkel e J. Russel, Pulp Chemicals Association Inc., 1989, p. 29.). O *tall oil* e seus derivados podem ser empregados em: emulsões, sabões, desinfetantes, lubrificante tintas e vernizes. (IPT, 1988).

Os principais componentes do *tall oil* são os ácidos graxos, os ácidos resinosos e materiais insaponificáveis, que compreendem esteróis, alcoóis e hidrocarbonetos, encontrados nos extrativos solúveis em éter etílico da madeira de origem. (IPT, 1988).

Ácidos graxos: Os ácidos graxos de *tall oil* diferenciam-se de outros ácidos graxos, por apresentarem composição homogênea e constante. Consistem em uma mistura de ácidos dienóicos, monoenoícos e alguns saturados. A composição média encontrada para diversos tipos foi: linoléico 48%, ácidos dienóicos conjugados 11%, oléico 45% e ácidos saturados 45%, principalmente o palmítico. (IPT, 1988).

A tabela 1 apresenta a composição química média dos ácidos graxos de tall oil; a tabela 2, as fórmulas dos principais constituintes; a tabela 3, algumas de suas propriedades. (IPT, 1988)

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁCIDOS GRAXOS DE *TALL OIL*

Ácidos graxos	<i>Tall Oil</i> %
Palmítico	6
Palmitoleico	1
Esteárico	1
Oléico	41
Linoléico (não conjugado)	34
Linoléico (conjugado)	6
Desconhecidos	11

FONTE: IPT, 1988.

TABELA 2 - FÓRMULAS DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS DE *TALL OIL*

Ácidos graxos	Fórmula
Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oléico	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoléico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoléico conjugado	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolênico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$

FONTE: IPT, 1988.

TABELA 3 - PROPRIEDADES DOS ÁCIDOS GRAXOS DE *TALL OIL*

Nome Comum	Nomenclatura Geral	Nº de átomos de Carbono	Massa Molecular	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C/mm)
Palmítico	Hexadecanóico	16	256,4	62,9	352/760
Palmitoleico	9-hexadecenóico	16	254,4	-1,5	—
Esteárico	Octadecanóico	18	284,5	69,9	376/760
Oleico	cis-9 Octadecenóico	18	282,5	13,4	250/30
Linoleico	cis-9,cis-12-Octadecadienóico	18	280,4	-6,5	202/1,4

FONTE: IPT, 1988.

A tabela 4 mostra a composição da fração de ácidos resinosos de *tall oil*, sabão, goma resina e colofônia obtida de goma resina. A tabela 3.5 mostra a composição destes ácidos.

TABELA 4 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁCIDOS RESINOSOS DE DIVERSAS FONTES

Fonte	Palústrico %	Levopimárico %	Abiético %	Neoabiético %	Dehidroabiético %
Goma resina	10	24	10	12	3
Colofônia	17	—	20	17	5
Sabão do licor negro	7	—	27	9	6
Breu de <i>tall oil</i>	7	—	39	4	17

FONTE: IPT, 1988.

TABELA 5 - DISTRIBUIÇÃO DE ÁCIDOS RESINOSOS NO *TALL OIL*

Ácido Resinoso	%
Abiético	30 à 40
Neoabiético	10 à 20
Dihidroabiético	14
Tetrahidroabiético	14
Dehidroabiético	5
Dextropimárico	8
Isodextropimárico	8

FONTE: IPT, 1988.

A geração do sabão de *tall oil* é inevitável em um processo de polpação *Kraft* e este subproduto, agregado ao licor de cozimento, será recuperado basicamente por separação, onde a espuma de sabão, que é a parte sobrenadante é depositada em outro tanque. Este sabão é um inconveniente, pois causa incrustações no sistema de evaporação, diminui a troca térmica e consequentemente reduz a capacidade do sistema. Após a separação, o sabão de *tall oil* pode ser comercializado. Algumas indústrias beneficiam esse produto através da sua acidificação em uma planta projetada para este fim, para então comercializá-lo. Outra opção seria utilizar a queima desse produto em caldeiras de recuperação química ou em fornos de cal. (Schavarski, 2009).

O *tall oil* também recebe algumas denominações como a seguir:

Denomina-se *tall oil* cru o produto obtido da acidificação da espuma de sabão do licor negro (IPT, 1988). A Sociedade Americana para Testes Materiais (ASTM) tem definido *tall oil*, sabão de *tall oil* e *tall oil* cru, da seguinte maneira:

Tall Oil: um nome genérico para um número de produtos obtidos da fabricação da polpa de madeira através do processo *Kraft*.

Sabão de *tall oil*: produto formado através da saponificação ou neutralização do *tall oil* com bases orgânicas ou inorgânicas.

Tall Oil cru: (*TO*) uma mistura marrom escura de ácidos graxos, resínicos e de materiais neutros liberados pela acidulação da espuma do sabão. Os ácidos graxos são misturas de ácidos oléicos e linoléicos com quantidades menores de ácidos saturados e insaturados. O ácido resínico é composto de ácidos resínicos similares a aqueles encontrados na goma e madeira resinosa. Os materiais neutros são compostos de policíclicohidrocarbonetos, esteróis e outros alcoóis de elevado peso molecular.

Alguns valores característicos referentes à composição do sabão bruto encontram-se na Tabela 6.

TABELA 6 - PROPRIEDADES DO SABÃO BRUTO.

Densidade (kg/dm ³)	0,84 – 1,01
Água (%)	30 – 42
Sólidos Totais (%)	58 – 70
<i>Tall Oil</i> (%)	48 – 60
Álcali total (como NaOH) (%)	8 – 9,2

FONTE: CETCEP, 1987.

Propriedades Físicas

As concentrações de licor negro para a obtenção de sabão situam-se entre 25 e 36%, com temperaturas entre 54 e 100°C e tempos de retenção entre 2 a 5 horas, como segue na tabela 3.7.

TABELA 7 - COMPOSIÇÃO DO SABÃO DE *TALL OIL* E DO *TALL OIL* APÓS A SUA ACIDULAÇÃO.

Discriminação	Sabão	<i>Tall oil</i> cru
Massa específica kg/m ³ a 30°C	-	972
Massa específica kg/m ³ a 50°C	-	958
Peso específico aparente kg/m ³	1,050	-
Umidade %	42,7	-
Poder calorífico superior – kcal/kg	4.215	8.200

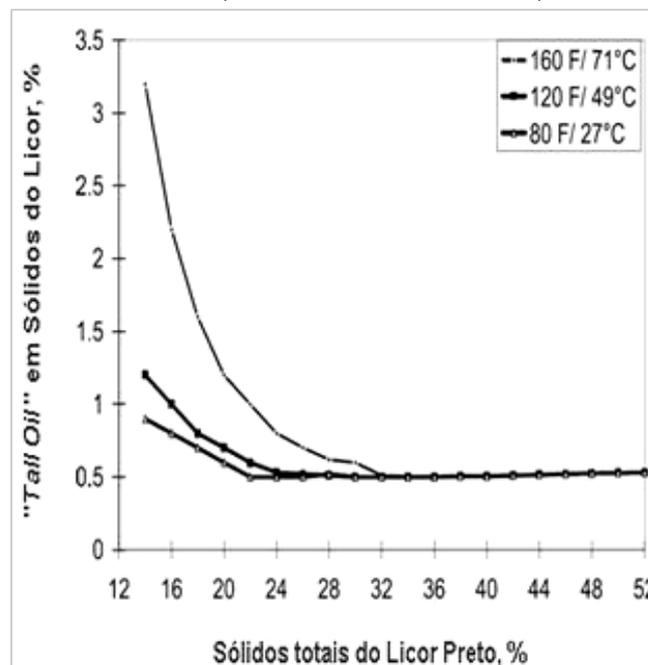
FONTE: ADAPTAÇÃO CORAIOLA R.

Fatores que afetam a separação do sabão do licor negro (TAPPI, 2000): solubilidade do sabão, configuração do tanque de sabão sobrenadante, viscosidade do licor negro, concentração do licor negro.

Condições de processo que definem a solubilidade do sabão (TAPPI, 2000): o sabão é mais solúvel à alta temperatura quando o conteúdo de sólidos secos está abaixo de 34% (Figura 1).

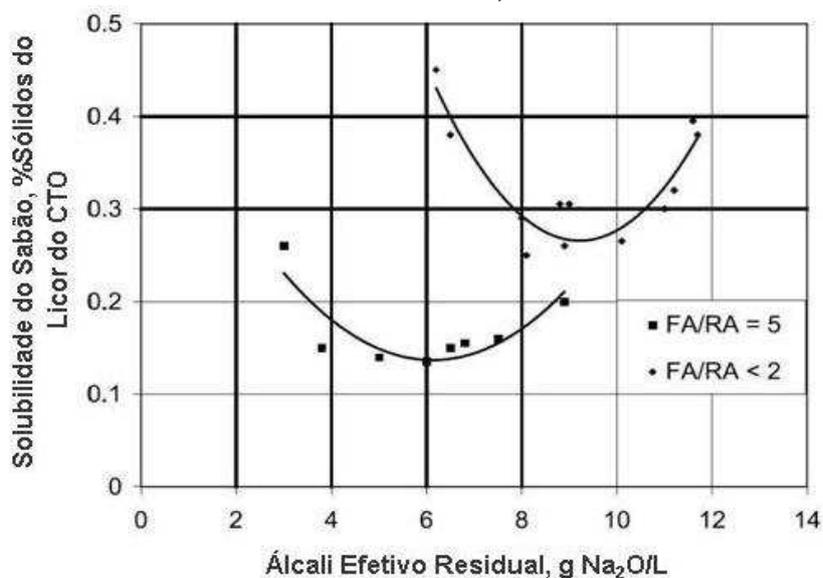
A solubilidade do sabão é mínima a um determinado álcali efetivo residual. Esta mudança ocorre de acordo com a taxa de ácidos resínicos e graxos (Figura 2).

FIGURA 3.1- EFEITO DA TEMPERATURA E TEOR DE SÓLIDOS NA SOLUBILIDADE DO SABÃO (FONTE: TAPPI, 2000).



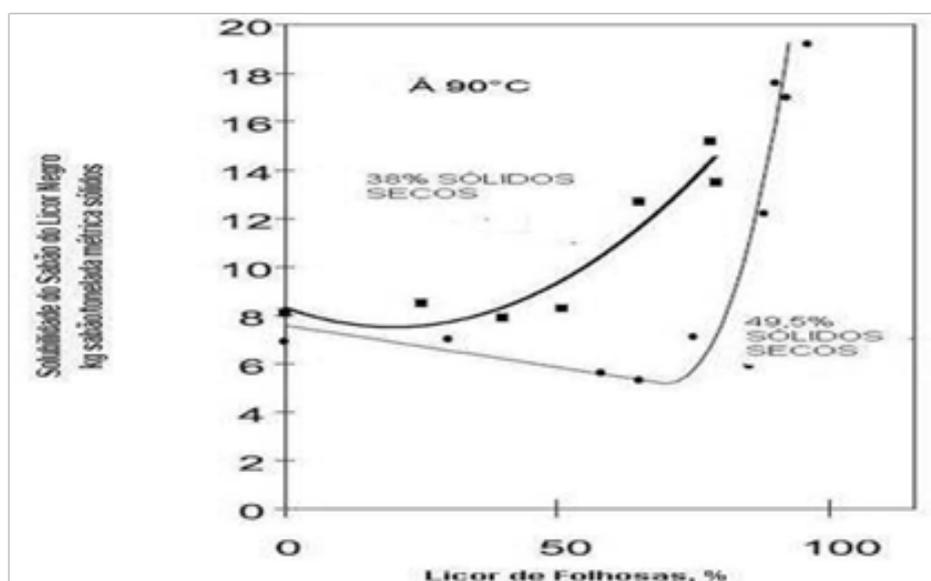
Para licores mistos, a solubilidade aumenta quando a taxa de licor de madeiras de fibra curta está acima de 60% (Figura 2).

FIGURA 2- EFEITO DO TEOR DE ÁLCALI EFETIVO NA TAXA DE ÁCIDO GRAXOS E ÁCIDOS RESINOSOS. FA = ÁCIDOS GRAXOS, RA = ÁCIDOS RESINOSOS. (FONTE: TAPPI, 2000).



As concentrações de licor negro para a obtenção de sabão situam-se entre 25 e 36%, com temperaturas entre 54 e 100°C e tempos de retenção entre 2 a 5 horas. A separação do sabão do licor negro usa a diferença do vetor de velocidade do sabão e do licor. O sabão é mais leve e sobe a uma velocidade de 1,2 a 7,6 m/h. As partículas maiores sobem rapidamente a uma temperatura mais alta. As partículas devem subir em contracorrente do licor negro ou pela sua velocidade superficial, definido como a vazão de licor (m³/h) dividido pela área de separação (m²). A velocidade superficial deverá ser de 2,0-2,5 m/h para que o sabão sobrenadante atinja uma eficiência de 80 - 90 %. (Schavarski, 2009).

FIGURA 3 - EFEITO DO LICOR DE FOLHASAS NA SOLUBILIDADE DO SABÃO A 90°C. (FONTE: TAPPI, 2000).



A velocidade de subida das partículas de sabão é máxima quando a concentração de sólidos secos está entre 18 e 22%, e em seguida diminui à medida que aumenta a concentração. Quando a velocidade do licor negro é excessivamente alta, o sabão não é separado. Nem todo sabão formado sobe acima da superfície do licor no tanque de armazenamento para concentrações acima de 45% de sólidos secos. (Schavarski, 2009).

Nem sempre é possível separar o licor proveniente de cozimento de madeira de *Pinus* daquele proveniente do cozimento da madeira de *Eucalipto*, embora esta fosse a situação ideal no que se refere à recuperação do *tall oil*. A mistura de madeira de folhosas e coníferas no cozimento acarreta uma perda no rendimento de recuperação de *tall oil*, pois o licor formado na presença de folhosas diminui a concentração do mesmo, e o sabão alcança seu ponto de saturação. Além disso, a alta concentração de cálcio no licor de folhosas inibe a separação do sabão. (Sartori, 2005).

O rendimento da recuperação do sabão do licor negro do processo sulfato aumenta conforme aumenta a razão de ácidos graxos em relação aos ácidos resinosos e diminui com a presença de material oxidado. Os cavacos de madeira que foram armazenados por um longo tempo e resíduos de serraria que contêm grandes quantidades de materiais oxidados são prejudiciais para a recuperação de *tall oil*. (Lopes, 2009).

O sabão pode ser removido na lavagem da polpa nos filtros lavadores, no tanque de estocagem de licor fraco e durante a concentração do licor negro. A remoção de sabão durante a lavagem da polpa é dificultada pela alta solubilidade do licor devido à concentração de sólidos e à temperatura da lavagem. Segundo FORAN (1992), de 40 a 80% do sabão recuperado ocorre no tanque de licor negro fraco, onde o sabão por diferença de densidade escoava através de calhas para o tanque de sabão.

A principal vantagem em separar o sabão do licor negro é o aumento da eficiência no processo de evaporação do licor negro (FORAN, 1992).

Outra vantagem da separação do sabão do licor negro é a redução de problemas de incrustação. Segundo FORAN (1981), um estudo determinou a natureza e extensão de problemas de incrustações nas indústrias de polpação alcalina, onde mais de 75% das empresas que responderam à pesquisa tiveram problemas com um ou mais tipos de incrustações. Destes, cálcio na forma de Na_2CO_3 e Na_2SO_4 solúveis foram as incrustações mais comuns em evaporadores.

Densidade e gravidade específica

A densidade é a relação entre a massa de uma substância e o volume que ela ocupa. Muitas vezes se encontra o termo “densidade verdadeira ou absoluta”, quando a medida é feita no vácuo, portanto eliminando o efeito do empuxo do ar, e densidade aparente quando é feita na presença de ar. Geralmente a densidade de líquidos é determinada através de picnômetros: recipientes construídos para permitirem a determinação do peso de um volume conhecido de líquido. (Salvagnini, EPUSP-UNIP).

$$\rho = m/v \text{ (equação 1)}$$

A densidade do sabão de *tall oil* é uma propriedade muito importante no processo de recuperação química, pois através dela será mensurada a eficiência do processo de separação de sabão do licor negro.

Quando ocorrem aumentos nos valores de densidade, estes representam acréscimos na quantidade de licor presentes no sabão, consequência resultante de uma má separação.

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia específica para verificação laboratorial da densidade aparente do sabão de *tall oil* para aferição de instrumento de medição *on-line*.

2. METODOLOGIA

Os materiais utilizados foram: provetas de 250 ml, uma balança digital, um bastão agitador de vidro, frascos de 300 ml para coleta, amostras de sabão coletados nos tanques de armazenagem, antiespumante *Antimussol PMD liq*:

As coletas foram feitas em datas e horários aleatórios, buscando-se assim realizar os testes com variações da densidade e os valores alcançados em laboratório foram comparados com os valores indicados no densímetro (*in-situ*) instalado no tanque de armazenagem. Estas amostras foram coletadas em uma empresa de papel e celulose.

Cada amostra coletada pesava em torno de 200 a 300 g, sendo feito quatro a cinco análises para cada uma das amostras.

Utilizou-se o método de medição direta pela equação relação massa e volume, como mostra a equação um, ou seja, divide-se o valor da massa de sabão pelo volume que ele ocupa na proveta onde está sendo medido.

Primeiramente, estabilizou-se a temperatura da amostra em 25 °C e fez-se a análise sem adição de antiespumante, após adicionou-se um volume e massa conhecidos de antiespumante, (aproximadamente 30 ml), homogeneizando bem a amostra até tornar-se uma emulsão, tomando cuidado para não promover a formação de bolhas no corpo de prova. Na sequência, fez-se nova leitura subtraindo-se o volume e a massa do antiespumante e utilizando novamente a equação um para a relação direta.

Devido à formação de espuma durante o procedimento de coleta de amostra, as análises feitas demonstraram não serem eficientes, pois não coincidiam com os valores indicados pelo instrumento de medição *on-line*, (sendo este aferido regularmente), para isto foi desenvolvido um procedimento específico utilizando antiespumante. A Figura 4 mostra a aparência do sabão de *tall oil* logo após coleta.

FIGURA 4- APARÊNCIA DO SABÃO DE *TALL OIL*



O antiespumante utilizado é caracterizado quimicamente como emulsão de polidimetil siloxano e enchimento, estado físico líquido na cor branca com odor fracamente perceptível, o ponto de ebulição cerca 100 °C (1.013 hPa) e a densidade de 1,0 g/cm³ (20 °C). A solubilidade em água apresenta-se miscível em qualquer proporção com valores de pH entre 6 – 8, e com viscosidade (dinâmica) : 50 - 500 mPa.s (25 °C) (FISQP, Clariant). A Figura 5 ilustra o aspecto do antiespumante.

FIGURA 5 - ASPECTO DO ANTIESPUMANTE



3. DESENVOLVIMENTO

As tabelas 8, 9, 10 e 11 representam os valores de densidade analisados em laboratório, comparando-os com instrumento *on-line*, com utilização e não utilização de antiespumante.

Pode-se assim observar a incoerência entre os valores obtidos quando não utilizado o antiespumante, tendo como parâmetro de comparação o instrumento *on-line*, sendo este aferido regularmente.

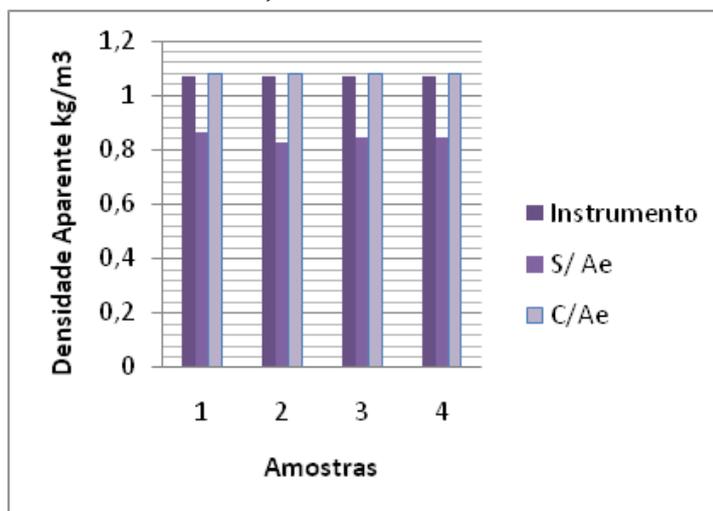
TABELA 8 - VALORES DE DENSIDADE COLETADOS 01/10/10

1/10/2010			
Laboratório			
	Instrumento	S/ Ae	C/Ae
	1,073	0,87	1,08
	1,073	0,83	1,08
	1,073	0,85	1,08
	1,073	0,87	1,08
	1,073	0,85	1,08
Média	1,073	0,857	1,08

FONTE: O AUTOR, 2011.

Para a tabela 8, observa-se um desvio de 0,65% com a utilização do antiespumante, enquanto que sem a utilização do mesmo o desvio representa 20,78%, conforme pode ser observado no gráfico a seguir. (Figura 6).

FIGURA 6 – COMPARAÇÃO ENTRE VALORES DE DENSIDADE.



Para a tabela 9, observa-se um desvio de 1,45 % com a utilização do antiespumante, enquanto que sem a utilização do mesmo o desvio representa 20,45%, conforme pode ser observado no gráfico abaixo. (Figura 7).

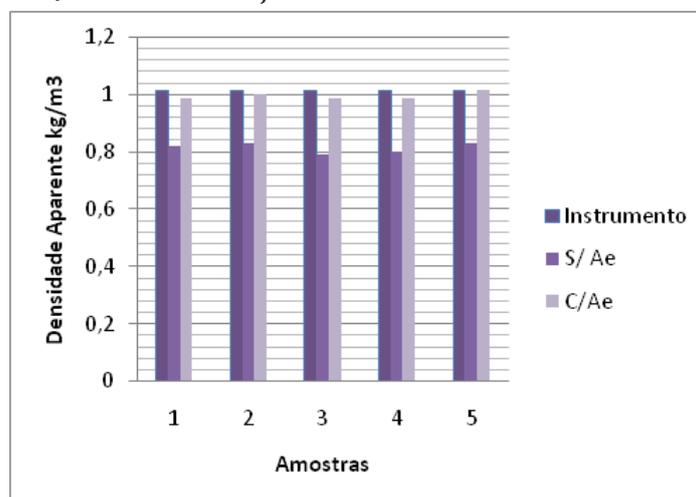
TABELA 9 - VALORES DE DENSIDADE COLETADOS 31/05/11

31/5/2011			
	Laboratório		
	Instrumento	S/ Ae	C/Ae
	1,014	0,82	0,99
	1,014	0,83	1,004
	1,014	0,79	0,99
	1,014	0,8	0,99
	1,014	0,83	1,018
Média	1,014	0,807	0,999

FONTE: O AUTOR, 2011.

O gráfico abaixo (Figura 7) representa os dados coletados no dia 31/05/11.

FIGURA 7- COMPARAÇÃO ENTRE VALORES DE DENSIDADE



Para a tabela 10, observa-se um desvio de 2,23 % com a utilização do antiespumante, enquanto que sem a utilização do mesmo o desvio representa 22,09%, sendo para a tabela 11, 2,8 % e 8,5 respectivamente.

TABELA 10 - VALORES DE DENSIDADE COLETADOS 01/06/11

01/6/2011			
Laboratório			
	Instrumento	S/ Ae	C/Ae
	1,03	0,86	1,01
	1,03	0,85	0,99
	1,03	0,82	1,001
	1,03	0,84	1,01
	1,03	0,84	1,01
Média	1,03	0,833	1,007

FONTES: O AUTOR, 2011.

TABELA 11 - VALORES DE DENSIDADE COLETADOS 02/06/11

02/6/2011			
Laboratório			
	Instrumento	S/ Ae	C/Ae
	1,04	0,964	1,014
	1,04	0,933	1,017
	1,04	0,935	1,005
	1,04	0,983	1,014
	1,04	0,936	1,014
Média	1,04	0,951	1,011

FONTES: O AUTOR, 2011.

As Figuras 8 e 9 representam os dados obtidos das tabelas 10 e 11 respectivamente.

FIGURA 8 – COMPARAÇÃO ENTRE VALORES DE DENSIDADE DATADOS DE 01/06/11.

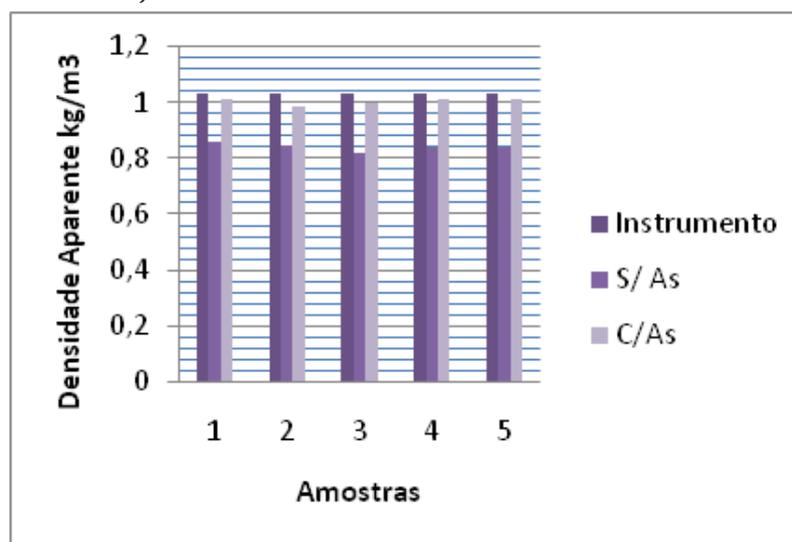
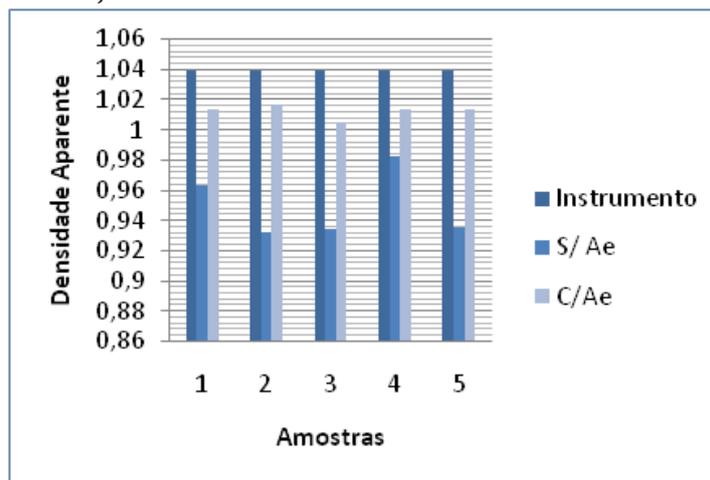


FIGURA 9 – COMPARAÇÃO ENTRE VALORES DE DENSIDADE DATADOS DE 02/06/11.



A tabela 12, apresenta os valores médios das coletas apresentadas anteriormente, mostrando as variações de densidade decorrentes do processo.

TABELA 12 - VALORES MÉDIOS DE AMOSTRAS COLETADAS

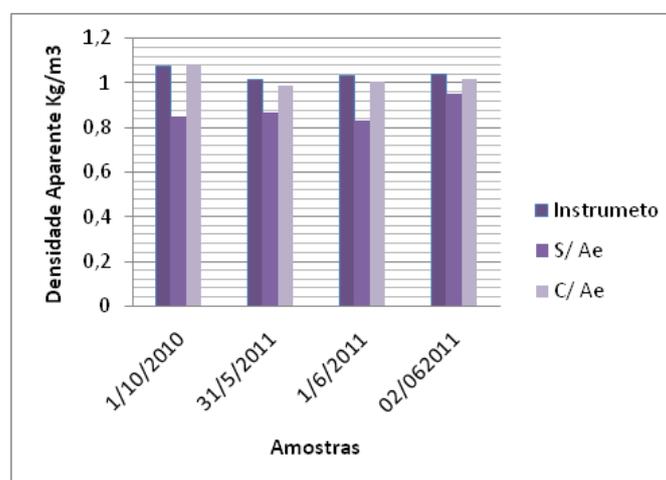
Data	Instrumento	S/ Ae	C/ Ae
1/10/2010	1,073	0,85	1,08
31/5/2011	1,014	0,87	0,99
1/6/2011	1,03	0,83	1,007
02/062011	1,04	0,951	1,017

FONTE: O AUTOR, 2011.

A Figura 10 demonstra graficamente o comportamento do processo com relação às variações de densidade entre as diferentes datas de coleta, comparando as médias ponderadas dos resultados obtidos entre os valores de instrumento e análises laboratoriais.

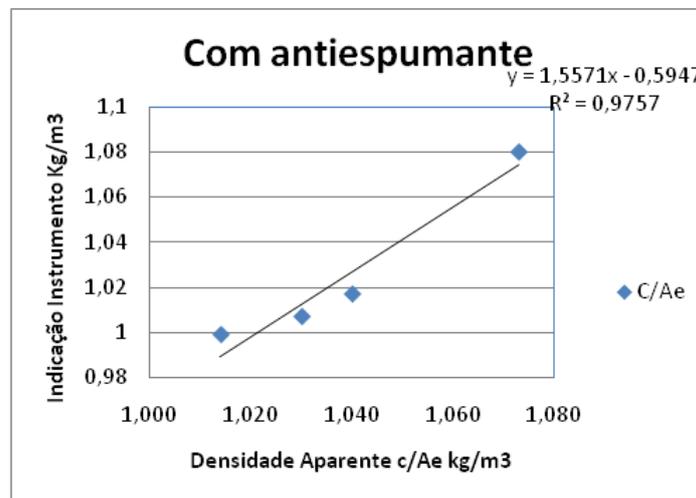
Nota-se, porém, que não existem desvios significativos na densidade decorrentes do processo, pois, em geral, o mesmo apresentou-se bastante estável ao longo de todo o período em que foram feitas as análises.

FIGURA 10 – VARIAÇÕES ENTRE VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE.



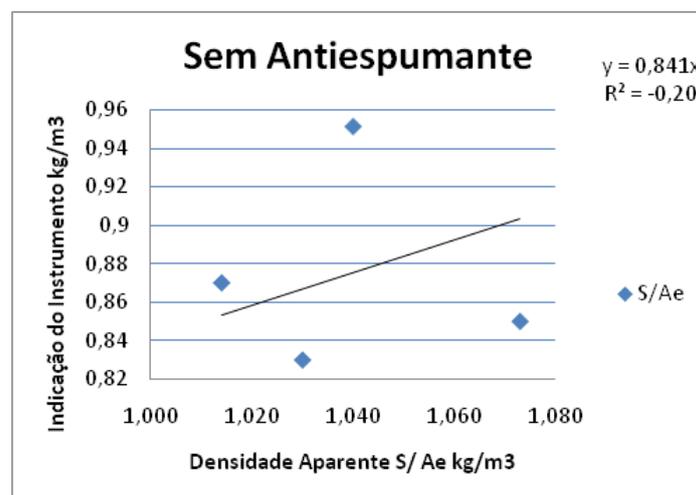
A Figura 11 representa os valores comparados entre análises laboratoriais utilizando antiespumante e instrumento de medição *on-line*, enquanto a Figura 7 faz a mesma comparação, porém sem a utilização do antiespumante.

FIGURA 11 – VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE COM ANTIESPUMANTE.



Na Figura 12 pode-se observar uma boa aproximação entre os valores analisados, obtendo-se uma correlação de 0,9757.

FIGURA 12 – VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE SEM ANTIESPUMANTE



A Figura 12 demonstra claramente que a não utilização do antiespumante durante análise promove um desvio significativo entre os valores de densidade e uma correlação de 0,205 negativo, isto indica que este método não pode ser utilizado como parâmetro de calibração de instrumentos.

Analisando-se os gráficos e tabelas acima apresentados, nota-se que a densidade aferida pelo instrumento e a densidade obtida no laboratório com o antiespumante é próxima uma da outra, bem diferente da densidade obtida sem a adição do mesmo. Os desvios apresentados entre os valores das amostras com antiespumante e analisador *on-line*, apresentaram-se menores que 5%, sendo este o valor máximo permitido para o *range* do instrumento, porém este desvio

pode variar de acordo com os critérios específicos e metrológicos de cada fábrica, além disso as análises também foram realizadas com amostras de licor negro, para certificar-se que o antiespumante não provocaria alterações na densidade. Conclui-se então que a utilização do antiespumante mostrou-se eficiente, podendo ser adotado como metodologia para aferição da densidade aparente quando houver formação de espuma decorrente da coleta ou do próprio processo.

4. CONCLUSÃO

A densidade é uma propriedade física de extrema importância na caracterização, identificação e utilização de substâncias e materiais. Para isto foram desenvolvidos equipamentos apropriados para realizar estas medições, porém faz-se necessárias análises laboratoriais, a fim de certificar-se que estas medições estão corretas, aferi-las e ajustá-las se necessário. A utilização do antiespumante mostrou-se muito eficaz para redução do volume do sabão decorrente da formação de espuma devido agitação durante coleta, ocasionados pelo bombeamento, sem alterar as propriedades do mesmo, proporcionando valores de densidade muito coerentes e próximos das medições obtidas pelo instrumento *on-line*. Os desvios apresentados entre os valores das amostras com antiespumante e analisador *on-line*, apresentaram-se menores que 5%, sendo este o valor máximo permitido para o *range* do instrumento; em oposição, as análises obtidas sem adição do antiespumante ocasionaram desvios de até 25 %, inaceitáveis quando se fala de aferições de instrumentos. Conclui-se então que a utilização do antiespumante mostrou-se eficiente, podendo ser adotado como metodologia para aferição da densidade aparente, quando a formação de espuma for inevitável, tanto durante coleta de amostras, quanto em decorrência do próprio processo.

REFERÊNCIAS

- DREW, J.; PROPST, M. **Tall oil**. New York: Pulp Chemicals Association, 1981.
- ELLERBE, R. W. **Tall oil soap skimming - The state of the art**. Journal of the american oil chemists' society. Illinois, v. 50, p. 501-503, dez.1973.
- FORAN, C. D. **Tall oil soap recovery**. In: GREEN, R. P.; HOUGH, G. **Chemical recovery in the alkaline pulping processes**. Atlanta: TAPPI, 1992. p. 45-56.
- PINHO, M. R. R. et al.; **Polpação química**. In: IPT. **Celulose e papel. Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. São Paulo: IPT, 1988. p. 278-280
- SALES, H. J. S. **Esterificação seletiva para a separação de esteróis, ácidos resínicos e ácidos graxos do resíduo oleoso de madeira (tall oil)**. Campinas: 2007. 167 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas.
- ULOTH, V. **Tall oil and tall oil soap recovery**. FPIInnovations-Paprican. Prince

CETCEP, 2ª EDIÇÃO, 1987. 7p.

<http://painelflorestal.com.br/artigos/5496/tall-oil-um-valioso-subproduto-das-fabricas-de-celulose-kraft-de-pinus>, Acessado em setembro de 2011

<http://www.hottopos.com.br/regeq3/densidad.htm>, Acessado em setembro de 2011

<http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr84/cap08.pdf>, Acessado em setembro de 2011

SCHAVARSKI, Mário Luiz. **Trabalho de conclusão de curso estudo da viabilidade da queima de sabão de “tall oil” em fábricas de papel e da sua produção e comercialização**; FATEB- Faculdade de Telêmaco Borba 2009

TMP - TECNOLOGIA DAS MATÉRIAS PRIMAS – “tall oil” e Biomassa. SENAI –

LOPES, Reginaldo. **Trabalho de conclusão de curso separação de sabão do licor negro**; FATEB- Faculdade de Telêmaco Borba 2009

IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S.A., VOL. 1 – 2ª Edição. **Recuperação da terebintina e do “tall oil”**, 1988. 278p.

TALL OIL – A book on the processing and use of tall oil: for chemists, engineers, managers and producers, By John Drew and Marshall Propst, Copyright 1981.

CURSO DE RECUPERAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS – PARTE II, Foran C. Douglas, “tall oil” Soap Recovery, 2002. 4.3-1p.

SARTORI, Cláudia Regina de Freitas, **Trabalho de pós-graduação recuperação de subprodutos do cozimento kraft: tall oil**

UTFPR- Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Ponta Grossa 2005

TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Book 6,

Chapter 12. **Soap Skimming**, 2000.

IPEF – INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS, **O Pinus Elliotti, A goma resina e seus derivados**, Disponível em <http://www.ipef.br/publicações/ctecnica/nr038.pdf>, Acessado em outubro de 2011.

TRANSFERÊNCIA SIMULTÂNEA DE CALOR E MASSA EM REGIME TRANSIENTE EM BOBINAS DE CARTÃO

Rui Cezar Frazão do Nascimento¹ e Ivo Neitzel²

Área de Concentração: Engenharia Química

Grupo de Trabalho: Tecnologia de produção de celulose e papel

RESUMO

Este trabalho analisa a transferência simultânea de calor e massa, em regime transiente, em bobinas de cartão guardadas em estoque. Os balanços de massa e energia em regime transiente fornecem as equações diferenciais parciais que descrevem o comportamento da bobina. O modelo considera o efeito Soret, que torna a equação que descreve a concentração dependente da equação que descreve a temperatura. Considerou-se que as propriedades de transporte e as demais propriedades físicas dos meios envolvidos dependem da temperatura e da concentração. O modelo não linear obtido foi resolvido numericamente usando geometria cilíndrica, simetria radial e bobina infinita. Este modelo foi usado para analisar o comportamento da temperatura e da umidade do cartão durante o processo de resfriamento da bobina, imediatamente após sua fabricação e durante o período de estocagem em um depósito. O resultado da simulação foi confrontado com três casos experimentais. Os resultados obtidos, considerando as dificuldades experimentais, foram excelentes. O modelo obtido é uma ferramenta rápida e muito eficiente para analisar e entender a influência de parâmetros básicos do cartão e das condições de estocagem sobre a temperatura e a umidade ao longo do tempo e do raio da bobina.

Palavras chave: Transferência de calor; Umidade; Bobina,.

ABSTRACT

This paper analyzes the simultaneous heat and mass transfer, in transient regime, in paperboard rolls stocked in a warehouse. The balance of mass and energy in transient regime supply the partial differential equations that describe behavior model consider the Soret effect, and this fact makes both equations that describe concentration and temperature inter dependent. It is

1 xxxx

2 xxxx

considered that the properties of transport and all physical properties involved in the process are dependent of the temperature and concentration. The nonlinear model obtained was solved numerically using cylindrical geometry and radial symmetry. The model was used to analyze the behavior of the temperature and moisture of the paperboard during the process of roll cooling, immediately after its production, and during the period of stock in a warehouse. Most part of this problem is due the not constant moisture profile during storage. The results of the simulation were compared in three experimental cases. The results, considering the experimental difficulties, were excellent. The model obtained is a fast useful tool to analyze and understand the influence of typical parameters of the paperboard and of the stock conditions on the temperature and moisture along the time and radius of the roll.

Keywords: Heat transfer; Moisture; Reel, .

1. INTRODUÇÃO

1.1. VISÃO GERAL

Este trabalho tem por objetivo construir um modelo para a transferência simultânea de calor e massa em bobinas de cartão guardadas em estoque, simulando o resfriamento da bobina e transferência de umidade em função do raio da bobina e do tempo de estocagem.

Restrições de natureza computacional limitaram a análise ao caso unidimensional com a consideração de bobina de comprimento infinito de modo a não inserir efeitos de borda na simulação.

1.2. DESCRIÇÃO DOS OBJETIVOS

O objetivo principal é encontrar um modelo que descreva com máxima precisão o processo de resfriamento de uma bobina armazenada a partir de uma temperatura inicial. O propósito é desenvolver um modelo simples, mas que descreva com boa exatidão o processo, tornando-o assim uma ferramenta útil para estimar o tempo de resfriamento de uma bobina em condição padrão de estocagem e entender o comportamento do perfil de umidade de uma bobina em estoque, sujeita a condições ambientais adversas.

2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PAPEL

2.1. VISÃO GERAL DO PROCESSO

A descrição do processo de fabricação de papel e celulose pode ser encontrada em literatura, conforme Andrioni (2006).

2.2. MÁQUINA DE PAPEL

O objetivo da máquina de papel é produzir o cartão que sai em forma de bobinas com largura e diâmetro especificados pelo cliente.

Destacaremos aqui a fase de secagem, onde uma fonte de calor é necessária para remoção da água presente na folha. Com isto a folha sofre um aquecimento em que a temperatura pode chegar a 90°C na sua superfície. Após secagem final, o cartão está pronto e é enrolado em rolos jumbo, conforme visto na Figura 1, onde vemos também a seção de corte ao final.

O corte da bobina consiste em converter o rolo jumbo em bobinas menores, de acordo com a especificação do cliente. As bobinas são embaladas e seguem para estoque, que é um depósito coberto, empilhadas e dispostas em colunas, conforme visto na Figura 2.

FIGURA 1 – ENROLADEIRA. FORMAÇÃO DO ROLO JUMBO. VISÃO GERAL



FONTE: KLABIN S.A. (2003)

FIGURA 2– ESTOCAGEM DAS BOBINAS. VISÃO GERAL DO DEPÓSITO COBERTO



FONTE: KLABIN S.A. (2003)

3. CARACTERIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DOS PROBLEMAS ATRIBUIDOS À TEMPERATURA E UMIDADE DO CARTÃO

3.1. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Ao sair da máquina, o rolo jumbo é enviado à rebobinadeira com objetivo de cortar em bobinas menores de acordo com especificação do cliente. O cliente define as propriedades do cartão que deve ser produzido. A umidade da folha é produzida dentro de uma faixa de especificação. A temperatura na folha é resultado do processo de secagem.

A bobina pronta é enviada para estoque, aguardando ordem de embarque. No estoque, as bobinas são guardadas em pilhas. Pode-se ter entre 5 e 8 bobinas em uma pilha, conforme apresentado na Figura 2. As bobinas são estocadas em depósito coberto, mas sem condicionamento. Portas largas permitem livre circulação de ar externo. O depósito está sujeito às variações de temperatura ambiente, vento, calor, frio e oscilações de temperatura e umidade relativa ao longo do dia. Nessas condições de estocagem, as bobinas da base (em contato com o chão) e do topo, esfriam mais rapidamente, pois tem maior área de contato com o ambiente para troca térmica.

3.2. PROBLEMAS ATRIBUÍDOS À TEMPERATURA ALTA DA FOLHA SOBRE O REVESTIMENTO

Os cartões revestidos têm a finalidade de melhorar a qualidade de impressão, buscando apelo visual em embalagens de produtos diversos. O revestimento “couche” consiste de uma composição de pigmento mineral, látex e aditivos.

O látex presente no revestimento, por ser termoplástico, sofre deformação se for mantida a temperatura alta por muito tempo (Heikkila,1992). Esta temperatura alta é verificada nas bobinas em estoque, que pode se manter superior a 60°C no interior delas por vários dias. Esta temperatura é suficiente para causar reações de adesão do filme de látex com a face oposta do cartão em contato. Este efeito é conhecido por “blocking”.

3.3. PROBLEMAS ATRIBUÍDOS À VARIAÇÃO DE UMIDADE DO CARTÃO

Vários problemas de conversão de cartão resultam da variação de umidade. Um em particular que afeta a integridade da embalagem final são as trincas que ocorrem em vincos e dobras. Quando o cartão está mais seco ocorre o rompimento da estrutura fibrosa, comprometendo o aspecto visual final ou até mesmo a integridade para o caso de embalagens para alimentos líquidos. A variação de umidade do cartão em uma mesma bobina também pode causar variação dimensional da folha.

4. PROPRIEDADES DO AR E DO CARTÃO

Para construção do modelo precisaremos de valores ou equações que descrevam as propriedades do cartão e do ambiente onde está a bobina, conforme segue.

Para este trabalho selecionou-se três tipos de cartão, conforme abaixo:

- A** - Cartão produzido com pasta química, sem revestimento, gramatura média de 270 g/m².
- B** - Cartão produzido com pasta química, revestido e gramatura média de 290 g/m².
- C** - Cartão produzido com mistura de pasta química e pasta mecânica em uma das camadas, revestido e gramatura média de 290 g/m².

Estes foram produzidos em bobinas com diâmetro de 1,54 m e largura de 1,20 a 1,85 m. São embaladas com capas apropriadas que a protegem contra sujeira, danos e troca de umidade com o ambiente.

4.1. PROPRIEDADES DO AR

Conforme Kern (1980), Bohn, Mark S.(1999), obtemos as seguintes propriedades do ar: Densidade, Calor Específico, Viscosidade, Condutividade Térmica, Difusividade Térmica, Nr de Prandtl, Número de Grashof. A densidade e calor específico do ar em função da temperatura, expressa em graus centígrados, devem ser expressos conforme equações 1 e 2 para a construção do modelo.

$$\text{Dens} = 1,241 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,005085 \cdot T + 1,314 \quad (1)$$

$$C_p = 3,976 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 1,72 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,005 \quad (2)$$

4.2. COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR, ‘hc’.

O coeficiente de transferência de calor correspondente à convecção natural costuma ser descrito em termos de números adimensionais de Nusselt, Prandtl e Grashof, conforme equações 3, 4 e 5.

$$\text{Nu} = \frac{h_c L}{k_{ar}} \quad (3)$$

$$\text{Pr} = \frac{\mu_c c_{p,ar}}{k_{ar}} \quad (4)$$

$$\text{Gr} = \frac{\rho_{ar}^2 D^3 \delta g \Delta T}{\dots} \quad (5)$$

O número de Nusselt costuma ser relacionado empiricamente em função dos números de Prandtl e Grashof, conforme equação 6

$$\text{Nu} = a (\text{Pr})^m (\text{Gr})^n \quad (6)$$

Os coeficientes a, m e n na são determinados experimentalmente para cada situação e condição. O coeficiente a engloba a geometria do problema. No caso de cilindros e placas verticais ou horizontais, são usuais as equações 7 e 8: Earle (1983); Ferreira (2004); Resende (2002); Somerton (1992).

$$\text{Nu} = 0,59 \cdot (\text{Pr Gr})^{0,25}, \text{ para } 10^4 < (\text{Pr Gr}) < 10^9 \quad (7)$$

$$\text{Nu} = 0,10 \cdot (\text{Pr Gr})^{0,33}, \text{ para } 10^9 < (\text{Pr Gr}) < 10^{12} \quad (8)$$

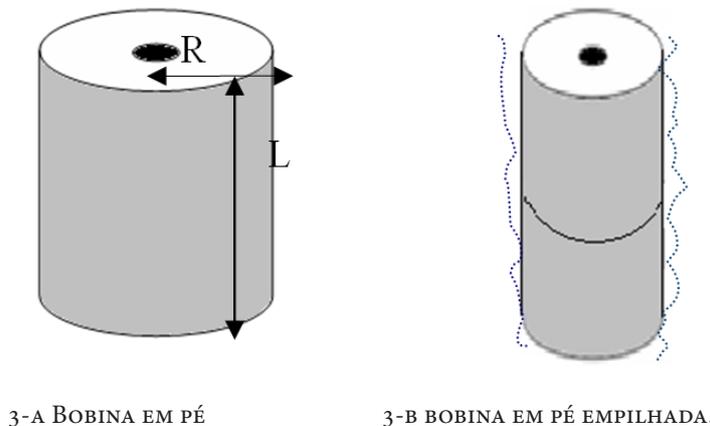
4.2.1. ANÁLISE DO COEFICIENTE DE CONVECÇÃO ‘hc’ PARA O PRESENTE ESTUDO.

Muitos trabalhos, conforme o realizado por Tokonai (1997), foram encontrados a respeito de processo de resfriamento de objetos de diferentes formas geométricas, expostos a um ambiente de convecção natural e forçada. Todos têm um ponto em comum, que é o uso da formulação geral, conforme descrita pela equação 6.

Nicolau (2001) determinou experimentalmente o perfil de ‘hc’ para convecção natural em função da altura em uma parede plana vertical. Seu trabalho mostra que o coeficiente de convecção apresenta um alto valor nos primeiros centímetros na base de uma placa vertical aquecida e exposta à troca térmica com o ambiente. Isto ocorre porque o ar sempre mais frio e denso estará ao pé da placa. Após uma altura crítica, o coeficiente de convecção permanece

constante ao longo de toda parede. Esta altura varia para cada situação, mas como regra geral, para temperaturas moderadas na parede ($<100^{\circ}\text{C}$), esta altura é de poucos centímetros. Este é a condição que se tem para o caso de bobinas que guardam em estoque, conforme mostra a Figura 3.

FIGURA 3 – GEOMETRIA E DISPOSIÇÃO DA BOBINA EM ESTOQUE



Com a aplicação da equação 8, em uma ampla faixa de condições ambientais, definiu-se o número de Nusselt. Com este pode-se tirar valores de 'hc' aplicando-se a Equação 3. O resultado foi a obtenção de valores de 'hc' sempre menores do que $4,0 \text{ W/m}^2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Trabalhando com este valor na simulação e comparando o resultado com os dados experimentais, verificou-se certa dificuldade em validar a simulação. Valores maiores de 'hc' trouxeram o modelo mais próximo dos dados experimentais. Isto levou a considerar que valores tomados para convecção natural não seriam adequados e desta forma a convecção mista foi considerada.

De fato, se verificadas as condições de armazenagem, vê-se que as bobinas estão bem protegidas em depósito, mas o mesmo é aberto em vários pontos laterais. O depósito tem portas largas que permitem boa circulação de ar. Um 'hc' convectivo misto foi então considerado e foi realizada uma busca na literatura para se obter as relações empíricas.

Conforme Earle, (1983), as Equações 9 e 10 são relações empíricas para determinação de 'hc' em convecção mista, quando o fluido externo é o ar, e válida para convecção sobre placas ou cilindros verticais.

$$h_c = 5,7 + 3,9.v \quad \text{J/m}^2.\text{s}^{\circ}\text{C} \quad \text{para } v < 5 \text{ m/s} \quad (9)$$

$$h_c = 7,4.v^{0,8} \quad \text{J/m}^2.\text{s}^{\circ}\text{C} \quad \text{para } 5 < v < 30 \text{ m/s} \quad (10)$$

Onde v = velocidade do ar

Estes valores foram mais consistentes quando usados no modelo, obtendo uma simulação mais próxima do real.

4.3. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE CALORÍFICA, C.

Para determinação da capacidade calorífica utilizou-se o equipamento Setaram 121DSC realizada pela DOW Química Brasil S.A. O método empregado foi "ASTM E-1269-01; Standard Test Method for Determining Specific heat Capacity By Differential Scanning Calorimetry". O equipamento mede o fluxo de calor no sentido perpendicular à amostra, sendo esta composta por um conjunto de 10 folhas.

As equações 11, 12 e 13 descrevem estas relações:

$$\text{Cartão A } C_p \text{ (kJ/kg}^\circ\text{C)} = 0,0047.T + 1,4424 \quad (11)$$

$$\text{Cartão B } C_p \text{ (kJ/kg}^\circ\text{C)} = 0,0038.T + 1,5424 \quad (12)$$

$$\text{Cartão C } C_p \text{ (kJ/kg}^\circ\text{C)} = 0,0032.T + 1,4497 \quad (13)$$

4.4. DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA, K.

As mesmas amostras A, B e C foram enviadas para o Research e Development Dow Chemical – USA.

Abaixo temos os resultados medidos de condutividade térmica encontrados para cartão à temperatura padrão de 23°C, 50% de umidade relativa e 7,5 % de umidade no cartão.

$$\text{Cartão A } k_p = 0,0636 \quad (\text{kW/m}^2\cdot^\circ\text{C)}$$

$$\text{Cartão B } k_p = 0,085 \quad (\text{kW/m}^2\cdot^\circ\text{C)}$$

$$\text{Cartão C } h_p = 0,0762 \quad (\text{kW/m}^2\cdot^\circ\text{C)}$$

4.4.1. CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E UMIDADE DO CARTÃO

A condução de calor em materiais muito porosos é constituída de: condução na fase líquida ou vapor presente no meio poroso; mecanismos de condensação e evaporação do gás presente nos poros e em menor extensão na forma de transporte de calor por fluxo de líquido e vapor que flui através do material (Bardolo, 2004).

Para o caso em que consideramos a condutividade dependente de temperatura e umidade, Knuts (1985) e Katovaara (1985) relacionam estas variáveis (válidas para base úmida de 0 a 12 % e 23°C), conforme indicado na equação 14, e em função da umidade e temperatura, conforme equação 15.

$$k(\text{W/m}\cdot^\circ\text{C}) = 0,08 + [0,57.U^3/(0,0853+U^3)] \quad (14)$$

$$k = (2,0.10^{-3}T + 3,99.10^{-2}) + \frac{0,57.U^3}{0,0853 + U^3} \quad (15)$$

Onde:

k = condutividade (W/m.°C)

T = temperatura, °C

U = umidade (%/100)

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A descrição mais apropriada para uma bobina de cartão é um conjunto de cascas cilíndricas concêntricas, com superfície rugosa, e que, apesar de fortemente compactadas mantém uma fina camada de ar aprisionada entre as cascas. Há evidências experimentais para a existência desta camada de ar. Cada casca cilíndrica é constituída pelo cartão, que é tecnicamente

composto por três camadas de materiais com estrutura e propriedades distintas. A interface entre estas camadas é observável por microscopia e tem o comportamento de uma barreira hidráulica. É notório que a bobina tem comportamento anisotrópico.

No presente caso foi proposto usar um modelo simplificado para esta bobina, considerando-a um material homogêneo, simétrico, com propriedades contínuas. O modelo considera a transferência simultânea de calor e massa (umidade), em um sistema cilíndrico de comprimento infinito, oco internamente (tubete) e impermeável em relação à água nas superfícies interna e externa. Esta impermeabilidade é obtida internamente por selagem da superfície interna (o tubete é construído padronizadamente com material de baixa permeabilidade à água) e externamente por uma proteção contra intempéries para atender necessidades decorrentes do transporte do material. A troca de calor com o ambiente ocorre nas superfícies interna e externa. O tubete pode ser considerado um cilindro oco com diâmetro típico de 0,15 m. Este cilindro é fechado nas extremidades. A superfície externa tem diâmetro típico de 1,5 m. O comprimento do cilindro da bobina é considerado infinito em decorrência do procedimento de armazenamento (ver figura 2). Desta forma, considerou-se relevante a transferência de calor e massa apenas na componente radial. Pretende-se verificar se este modelo simples consegue descrever o comportamento real da temperatura e umidade nas condições típicas de estocagem utilizando os procedimentos de medições industriais disponíveis.

Foi observada, durante o tempo em que as bobinas ficam armazenadas aguardando o uso, a existência de bolsões de umidade migratórios não compatíveis com o perfil de umidade medido em linha durante a produção do cartão. Como a bobina está selada nas superfícies externa e interna, considerou-se que este perfil de umidade não estacionário é decorrente do gradiente de temperatura, oriundo do esfriamento e ambiente externo (cíclico). Desta forma o fluxo de massa considerou como força motriz os gradientes de massa e temperatura. Para o fluxo de energia admitiu-se que o gradiente de massa e a energia envolvida com a transferência de massa são significativamente muito menores do que a energia envolvida com a transferência condutiva e a troca de calor com o ambiente.

O calor específico, condutividade térmica e coeficiente de difusão foram considerados dependentes da temperatura e/ou umidade. Para a troca de calor foi considerada a convecção mista, natural, com movimentação forçada de baixa velocidade. A umidade média típica do cartão foi considerada como sendo 7 % em base seca. A temperatura inicial do cartão, valor típico, foi considerada como sendo 70 °C. A temperatura ambiente foi considerada cíclica, tomando como base dados obtidos na estação meteorológica. A partir destas informações, figura 3, para o intervalo de tempo em que foram conduzidas as experiências, a temperatura ambiente foi descrita por uma componente cíclica de muito baixa frequência (com período de 18 dias) e uma componente de média frequência (período de 24 horas).

As equações 16 a 25 são utilizadas no modelo.

$$\frac{\partial(\rho \cdot \hat{C}_p \cdot T)}{\partial t} = \nabla \cdot \Gamma_T, \quad (16)$$

Função de temperatura

$$\Gamma_T = -k \cdot \nabla T - \beta \cdot \nabla C, \|\nabla C\| \ll \|\nabla T\| \quad (17)$$

$$\frac{\partial(C)}{\partial t} = \nabla \cdot \Gamma_C, \quad (18)$$

Função de concentração

$$\Gamma_C = -D_A \cdot \nabla C - \alpha \cdot \nabla T \quad (19)$$

$$n \cdot \Gamma_T \Big|_{r=R_{\text{externo}}} = h_{\text{externo}} \cdot (T(t, R_{\text{externo}}) - T_{\text{externo}}) \quad (20)$$

$$n \cdot \Gamma_T \Big|_{r=R_{\text{interno}}} = h_{\text{interno}} \cdot (T(t, R_{\text{interno}}) - T_{\text{interno}}) \quad (21)$$

$$n \cdot \Gamma_C \Big|_{r=R_{\text{externo}}} = 0 \quad (22)$$

$$n \cdot \Gamma_C \Big|_{r=R_{\text{interno}}} = 0 \quad (23)$$

$$T_{\text{externo}}(t) = T_0 + A_{\text{Drift}} \cdot \sin(\omega_{\text{Drift}} t) + A_{24h} \cdot \sin(\omega_{24h} t) \quad (24)$$

$$T_{\text{interno}}(\omega) = H_{\text{passa baixa}}(\omega) \cdot T_{\text{externo}}(\omega) \quad (25)$$

E as condições de contorno são:

Raio interno e raio externo – troca de calor por convecção.

Raio interno e raio externo – troca de massa = 0 (sistema fechado-fechado)

Como $\beta=0$ e k determinado, conforme descrito na seção 4.4.1, resta conhecer D_m e α . Estes foram determinados durante a execução das simulações, buscando seus valores que satisfizessem a menor diferença entre o valor medido e predito.

A análise será realizada com as seguintes considerações:

- geometria cilíndrica
- bobina de comprimento infinito
- simetria radial e axial
- meio homogêneo e isotrópico
- troca de calor com o ambiente no raio externo
- troca de calor com o ar confinado no tubete, raio interno
- sem troca de umidade com o ambiente, tanto no raio interno quanto no externo.
- o ar do tubete é confinado no âmbito da bobina
- existência de termo-difusão (efeito Soret)
- a condução de calor como consequência de gradiente de concentração pode ser desprezado (efeito Dufour)

6. OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS

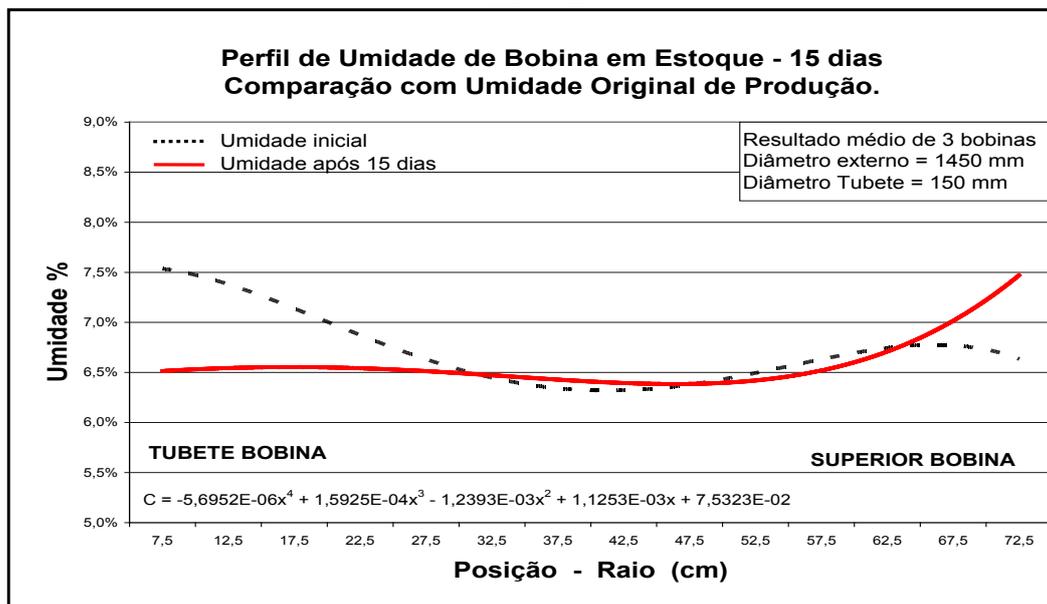
Nesta seção são descritos três casos de acompanhamento de temperatura, sendo que o primeiro inclui acompanhamento de umidade. Para a umidade consideramos que a medida inicial é obtida por sensor “on line” calibrado, e a medida final é feita por método gravimétrica de secagem em estufa de amostras coletadas na bobina.

Nos casos 1 e 2 foram feitos acompanhamentos de temperatura ambiente, cujas equações geradas foram consideradas nas simulações. No terceiro caso ainda foi feita uma simulação, considerando-se algumas propriedades como sendo constantes ou variáveis.

6.1. CASO 1 - ACOMPANHAMENTO TEMPERATURA E UMIDADE INICIAL E APÓS 15 DIAS

O gráfico 1 mostra o perfil de umidade. A cada intervalo de 5 cm a partir do raio da bobina foi medida a temperatura e coletada amostra para medir a umidade em laboratório. A umidade inicial (linha pontilhada) é uma aproximação dos valores medidos pelo sensor “on line”, conforme equação 26.

GRÁFICO 1 – PERFIL DE UMIDADE DO CARTÃO. VALOR INICIAL E APÓS 15 DIAS. CASO 1.

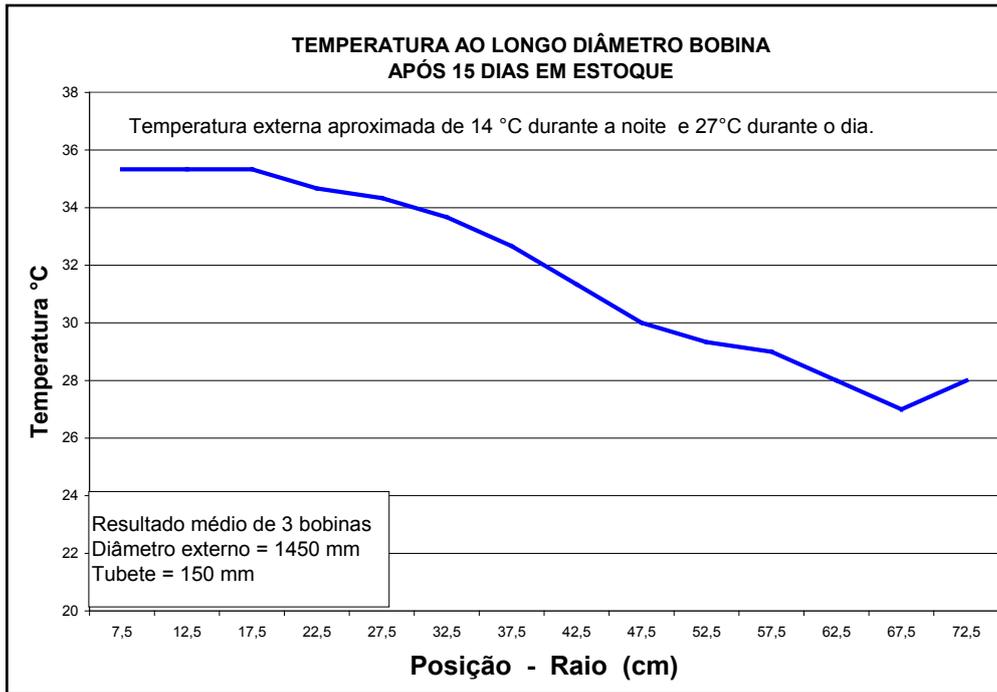


FONTE: TABELA 8

$$C = -5,695210^{-6}r^4 + 1,5925.10^{-4}r^3 - 1,2393.10^{-3}r^2 + 1,1253.10^{-3}r + 7,5323.10^{-2} \quad (26)$$

O gráfico 2 mostra o perfil de temperatura após 15 dias.

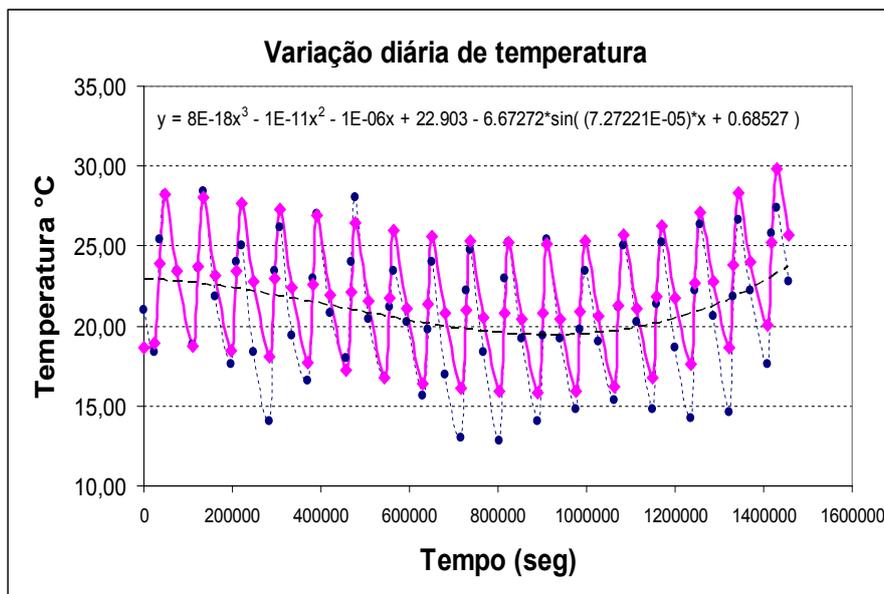
GRÁFICO 2 – PERFIL DE TEMPERATURA DO CARTÃO. VALOR INICIAL E APÓS 15 DIAS. CASO 1.



PROCESSO KPMA.

O gráfico 3 mostra os dados de temperatura ambiente. A equação 27 é uma aproximação deste comportamento.

GRÁFICO 3 – VARIAÇÃO DE TEMPERATURA AMBIENTE PERÍODO DE ANÁLISE DO CASO 1.



$$T_a = 8 \times 10^{-18} t^3 - 1 \times 10^{-11} t^2 - 1 \times 10^{-06} t + 22,903 - 6,6727 \text{ seno}((7,272E-05) t + 0,6852) \quad (27)$$

Dados para modelagem caso 1. Informações inseridas na simulação.

Da0	= 6.10 ⁻¹⁰
Da1	= 20 m ² /s
Rho	= 720 kg/m ³ (cartão)
Alpha	= 8.10 ⁻¹²
rhoAr	= 1,08 kg/m ³
CpAr	= 1005 J/kg°C
h_ext	= 5,7 + 3,9*velocAr

Cartão: Tipo B, 290 g/m² produzido com pasta química

Temperatura externa:	variável, equação 27
Temperatura inicial:	58 °C
Largura da bobina:	1,29 m
Raio do tubete:	0,075 m
Raio externo da bobina:	0,725 m
Diâmetro da bobina:	1,45 m
C _p do cartão:	equação 12.
Condutividade do cartão:	variável, equação 15.
Umidade inicial:	variável gráfico 8, equação 26
Difusividade:	variável = D ₀ √T
Tempo final de estocagem e medição:	15 dias

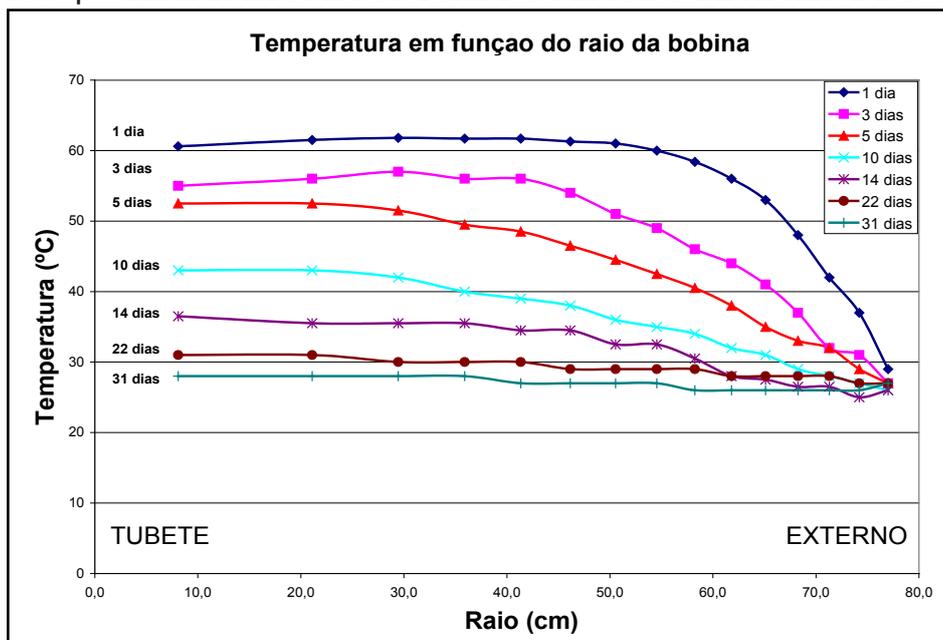
Informações gerais.

Ar tubete:	densidade constante e C _p constante.
Ar externo::	todas as condições constantes exceto a temperatura.

6.2. CASO 2 - ACOMPANHAMENTO TEMPERATURA POR 31 DIAS

O gráfico 4 mostra o perfil de temperatura, ao longo do raio, em 7 instantes diferentes até completar 31 dias de estoque.

GRÁFICO 4 – TEMPERATURA PONTUAL NO PERÍODO DE ANÁLISE DO CASO 3.

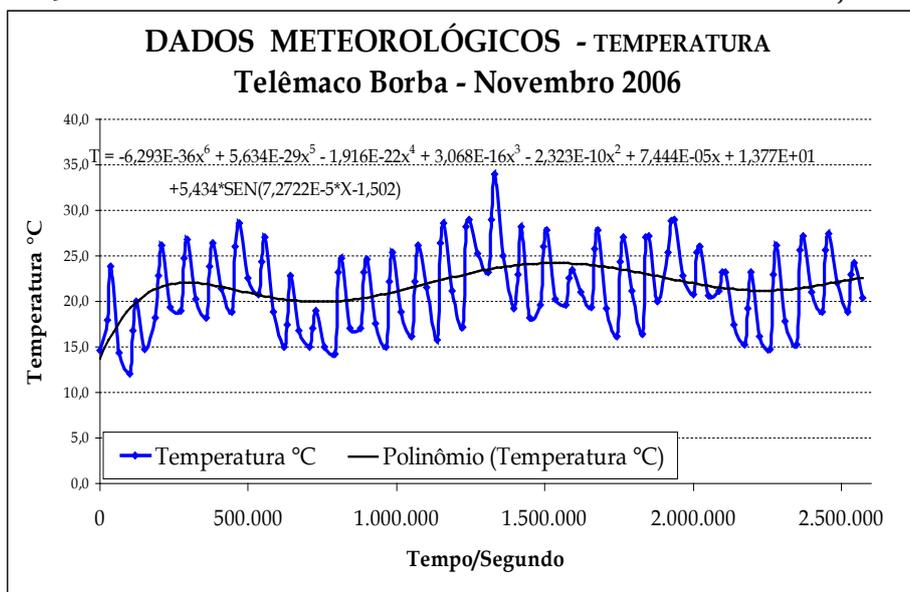


FONTE: DADOS DE PROCESSO DA KMPA

A equação 28 representa a temperatura ambiente descrita conforme gráfico 5, neste período de 31 dias.

$$T_a = -6,293 \times 10^{-36}t^6 + 5,634 \times 10^{-29}t^5 - 1,916 \times 10^{-22}t^4 + 3,068 \times 10^{-16}t^3 - 2,323 \times 10^{-10}t^2 + 7,444 \times 10^{-05}t + 13,77 + 5,434 \text{ seno}(7,2722 \times 10^{-5}t - 1,502) \quad (28)$$

GRÁFICO 5 – TEMPERATURA AMBIENTE NO PERÍODO DE MEDIÇÃO. CASO 3.



FONTE: ESTAÇÃO METEOROLÓGICA DA LAGOA, TELÊMACO BORBA, PARANÁ.

Dados para modelagem caso 2. Informações inseridas na simulação

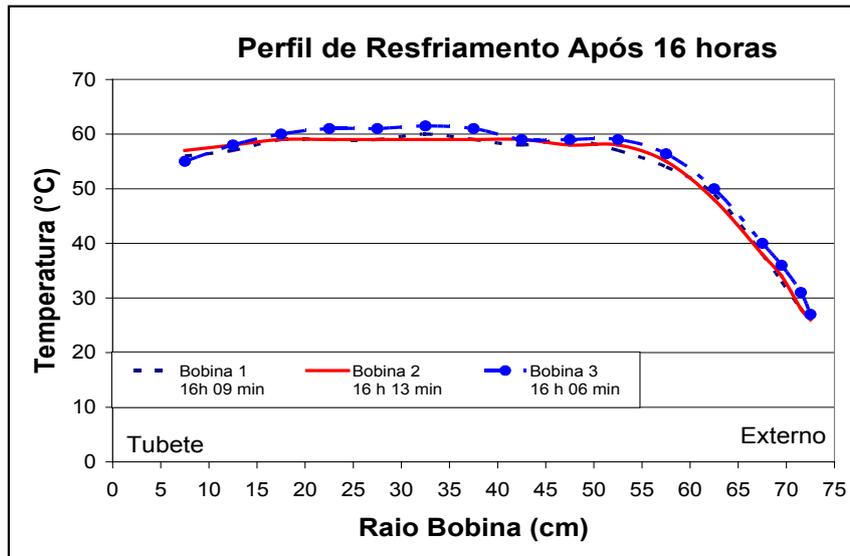
Da0	= $6 \cdot 10^{-10}$
Da1	= 20 m ² /s
Rho	= 720 kg/m ³ (cartão)
Alpha	= $8 \cdot 10^{-12}$
rhoAr	= 1,27 kg/m ³
CpAr	= 1005 J/kg°C
Cartão:	209 g/m ² produzido com pasta química
Temperatura externa:	variável, equação 28.
Temperatura inicial bobina:	61 °C
Largura da bobina:	1,62 m
Raio do tubete:	0,075 m
Raio da bobina	0,775 m
Diâmetro da bobina	1,54 m
C _p do cartão:	equação 12
Condutividade do cartão:	variável, equação 15
Difusividade variável	= $D_0 \sqrt{T}$
Tempo final de estocagem e medição:	1, 3, 5, 10, 14, 22 e 31 dias.
Umidade inicial:	constante
Ar tubete:	densidade constante e C _p constante
Ar externo:	condições constantes e Temperatura variável equação genérica

6.3. CASO 3 - ACOMPANHAMENTO TEMPERATURA APÓS 16 HORAS EM ESTOQUE

Acompanhamento do resfriamento de bobina após 16 horas de produção, para verificar variação de 3 bobinas diferentes com o mesmo tempo de produção,. Não foi feito acompanhamento de umidade.

O gráfico 6 mostra o perfil de temperatura das 3 bobinas analisadas, medidas após 16 horas em estoque. Neste caso usaram-se duas situações distintas com relação às propriedades físicas do cartão. Consideraram-se propriedades constantes e variáveis em função da temperatura e umidade do cartão.

GRÁFICO 6 – PERFIL DE TEMPERATURA APÓS 16 HORAS EM ESTOQUE. CASO 3.



FONTE: DADOS KPMA.

Dados para modelagem caso 3.

$Da_0 = 10^{-6}$
 $Da_1 = 20 \text{ m}^2/\text{s}$
 $\rho_{\text{cartão}} = 720 \text{ kg}/\text{m}^3$
 $\alpha = 8.10^{-12}$
 $\rho_{\text{Ar}} = 1,08 \text{ kg}/\text{m}^3$
 $C_{p\text{Ar}} = 1005 \text{ J}/\text{kg}^\circ\text{C}$

Cartão: $270 \text{ g}/\text{m}^2$ produzido com pasta química

Temperatura externa:

Constante: 23°C e variável, equação 31?

Temper. inicial da bobina: 61°C

Largura da bobina: $1,80 \text{ m}$

Diâmetro da bobina $1,45 \text{ m}$

C_p do cartão: a) equação 12
 b) constante = $1540 \text{ J}/\text{kg}^\circ\text{C}$

Condutividade do cartão:

a) variável, equação 15
 b) constante = $0,083 \text{ W}/\text{m}^\circ\text{C}$

Difusividade: Variável: $= D_0 \sqrt{T}$

Umidade inicial: Constante

Tempo de estocagem e medição:

16 horas somente simulação temperatura

Amplitude variação temperatura externa = 4°C .

Ar tubete: Densidade constante e C_p constante

Ar externo: Todas as condições constantes exceto a temperatura.

7. RESULTADOS - VERIFICAÇÃO DO MODELO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS

A seguir, para cada caso visto na seção 6 foi feita simulação de temperatura e umidade (esta para o caso 1 somente). Verificou-se se a relação foi consistente e se eventuais distorções se justificam. Para verificar o resultado da simulação usou-se a equação 29 para cálculo do erro médio.

$$\text{Erro médio} = \frac{\sum_n \frac{|\text{Real} - \text{Predito}|}{\text{Real}}}{n} \quad (29)$$

Onde n é o número de medições reais.

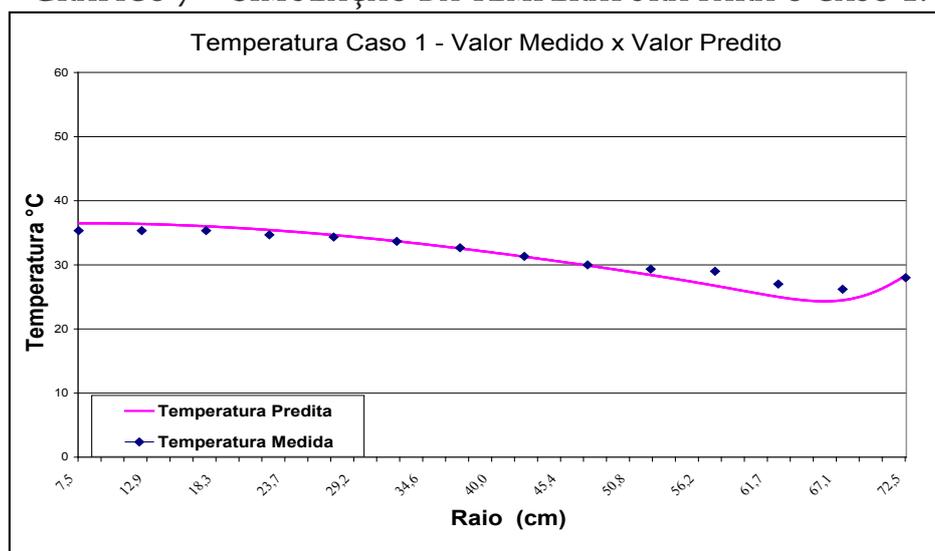
Real: é o valor medido de temperatura ou umidade

Predito: é o valor simulado pelo FEMLAB

7.1. CASO 1 - ACOMPANHAMENTO DE TEMPERATURA E UMIDADE INICIAL E APÓS 15 DIAS

Uma eventual discrepância na temperatura ambiente se manifestaria na temperatura da parte superficial da bobina simulada, produzindo um erro mais acentuado em relação aos valores medidos. De fato, observam-se as maiores diferenças justamente na fronteira da bobina em contato com o ambiente.

GRÁFICO 7 – SIMULAÇÃO DA TEMPERATURA PARA O CASO 1.

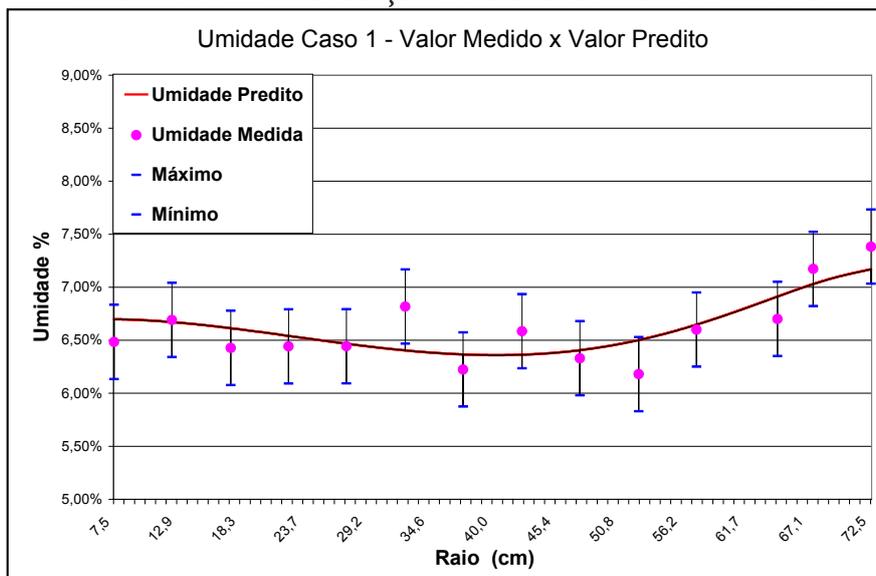


FONTE: GRÁFICO 2 E SIMULAÇÃO

A simulação de umidade apresentou boa correlação, a exceção de alguns pontos na parte externa da bobina, conforme visto no gráfico 8. O erro médio foi de 2,6 % e erro máximo de 6,1%. As medidas de umidade em laboratório apresentaram um erro típico de até 10% (em

relação à umidade objetivo de 7,0 % base úmida), de acordo com os padrões de repetibilidade intra-laboratorial. No gráfico 8 estão assinalados os valores medidos e a faixa de confiabilidade.

GRÁFICO 8 – SIMULAÇÃO UMIDADE PARA O CASO 1.

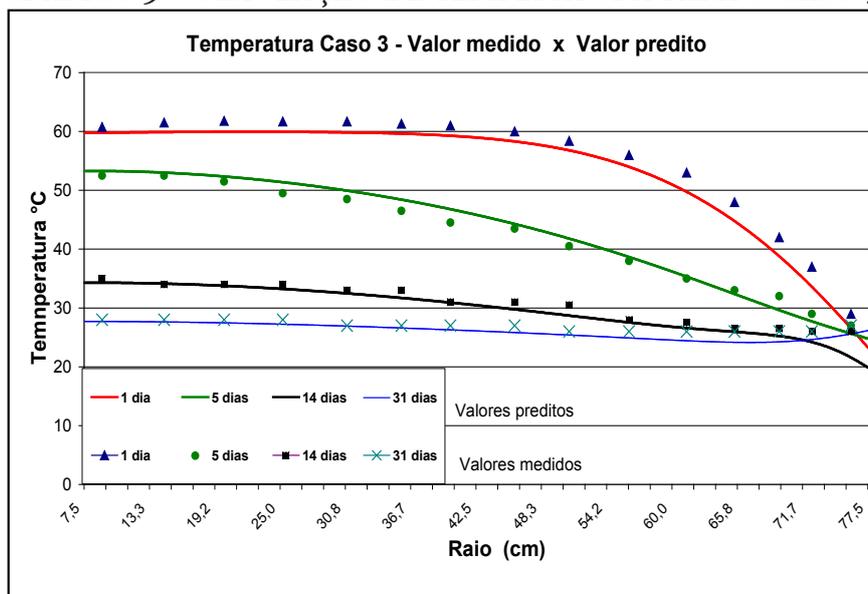


FONTE: GRÁFICO 1 E SIMULAÇÃO

7.2. CASO 2 - ACOMPANHAMENTO DE TEMPERATURA POR 31 DIAS

Neste caso avaliou-se apenas a temperatura. Vários períodos foram analisados, mas destacam-se aqui somente os períodos de 1, 5, 14 e 31 dias, mostrados no gráfico 9. Comparando os valores de temperatura simulados com os medidos, gráfico 21, observou-se que o erro médio foi de 4,2 % e o erro máximo foi de 7,6 %.

GRÁFICO 9 – SIMULAÇÃO DE TEMPERATURA PARA O CASO 3.

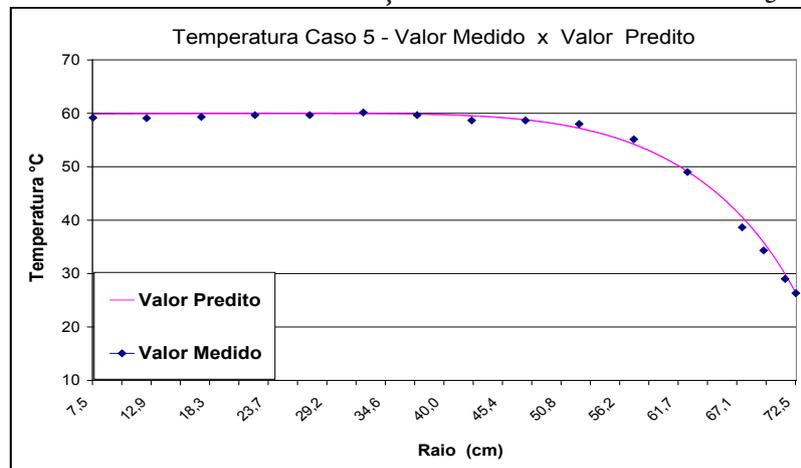


FONTE: GRÁFICO 12 E SIMULAÇÃO

7.3. CASO 3 - ACOMPANHAMENTO DE TEMPERATURA APÓS 16 HORAS EM ESTOQUE

Comparando os valores de temperatura simulados com os medidos, gráfico 10, observou-se que o erro médio foi de 1,1 % e o erro máximo foi de 4,7 %.

GRÁFICO 10 – SIMULAÇÃO TEMPERATURA CASO 3



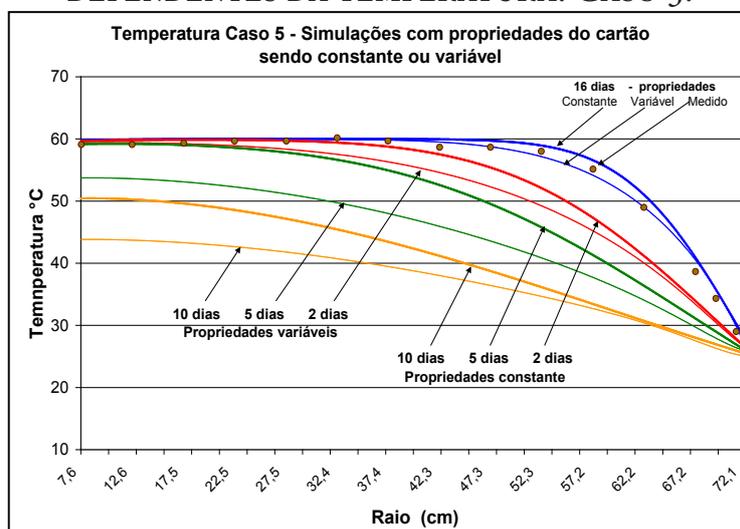
FORNTE: GRÁFICO 6 E SIMULAÇÃO

Aproveitou-se este caso para fazer uma análise comparativa entre duas condições: propriedades do cartão sendo constantes e variáveis.

O gráfico 11 mostra de forma resumida as condições de simulação. Têm-se os pares, para cada tempo simulado, uma curva considerando as propriedades variando com temperatura e umidade (linha cheia), e uma curva considerando as propriedades constantes (linha pontilhada). Se consideradas constantes, erros maiores que 10% podem ser verificados em um período de 10 dias. É uma diferença grande para um caso prático.

A primeira situação, que repete o gráfico 10, mostra o valor medido e a simulação que considera as propriedades do cartão constantes e variáveis respectivamente (linha de '16 horas' no gráfico 11). As demais situações são simulações, sem valores reais medidos, nos instantes de 2, 5 e 10 dias. Verificou-se que há uma diferença quando se compara as curvas de propriedades constantes e variáveis, e que esta diferença aumenta com o tempo.

GRÁFICO 11 – SIMULAÇÃO PARA CASOS DE VARIÁVEIS CONSTANTES OU DEPENDENTES DA TEMPERATURA. CASO 3.



FORNTE: GRÁFICO 6 E SIMULAÇÃO.

8. DISCUSSÃO, CONCLUSÃO E SUGESTÕES

8.1. DISCUSSÃO

Com relação à temperatura, a simulação forneceu resultados próximos da medição real. O erro médio, calculado pela equação 25, foi de 2,0 %, e alguns valores pontuais estiveram próximos de 8,0%. São erros de simulação pequenos, considerando-se que os erros de medição estão próximos destes valores. Os seguintes fatores podem ser considerados para justificar estas diferenças:

a) erros admissíveis na medição de temperatura

b) dificuldade em registrar, a cada momento, as condições externas à bobina, tais como, umidade, temperatura, vento, movimentação não programada, etc., fatores que fazem o resfriamento acelerar ou atrasar em um determinado intervalo de tempo. Essas condições externas, mesmo se medidas, seriam de difícil inserção nas condições de simulação, principalmente para períodos longos de análise. Um procedimento corretivo seria monitorar as bobinas por períodos mais curtos, guardando-as em locais com condições que possam ser controladas e medidas com maior frequência.

A análise dos resultados de umidade é agravada pelas dificuldades inerentes ao procedimento de medida. Assim, para esta consideração, o gráfico 8 indica uma faixa mais provável da medida do laboratório. Pode-se observar que, apesar de diferenças pontuais entre os valores simulados e os medidos, existem apenas dois pontos realmente fora da faixa mais provável. Foi constatado um erro médio de 2,6%.

Parte das discrepâncias pode ser explicada pelo desconhecimento inicial da umidade do cartão, em condições padrão, enrolado em uma bobina.

Outro fator a considerar é o fato de que a difusão mássica é igualmente significativa nas três dimensões e o modelo foi considerado unidimensional. A difusão de massa também sofre o efeito da ação gravitacional, o que não foi considerado neste trabalho, por não ser significativo frente à migração provocada pelo efeito de capilaridade e a induzida pelo gradiente de temperatura.

Algumas variáveis do cartão, como densidade, capacidade calorífica e condutividade térmica (sendo estas duas últimas em função da densidade e composição fibrosa), foram ajustadas para as condições de cartão enrolado em bobina. De fato, os valores destas propriedades medidas em laboratório são obtidos a partir de folhas soltas ou, no máximo, com poucas folhas agrupadas. Não se consegue reproduzir a condição da folha enrolada em uma bobina, que está compactada e comprimida com menor quantidade de ar intrínseco.

8.2. CONCLUSÃO

O modelo, face à sua simplicidade, apresentou resultados excelentes. Os dados experimentais corroboraram a expectativa de que o perfil de temperatura não é significativamente influenciado pelo perfil de movimentação de umidade. Já no tocante à umidade, foi confirmado que a termo difusão é essencial na descrição da movimentação da umidade. Assim o fluxo de massa é constituído por um componente mássico e outro térmico (equação 27 reproduzida abaixo)

$$\Gamma_C = -\alpha \Delta T - D_m \nabla C \text{ com } D_m \approx 10^{-6} \text{ e } \alpha = 10^{-12}$$

As condições ambientais influenciam fortemente os perfis de umidade e temperatura da bobina nas proximidades das extremidades (raio externo e raio interno). Esta influência se faz sentir até uma penetração de aproximadamente 20% da espessura da bobina.

No lado interno, as flutuações provocadas pelas variações ambientais são menores, pois são amortecidas pelo ar confinado nos tubetes.

Esta influência das condições ambientais superou as expectativas prévias, motivo pelo qual as condições ambientais para as medidas experimentais não foram registradas como necessária precisão temporal e maior frequência.

Foi absolutamente necessário considerar que as propriedades essenciais do cartão dependem da temperatura e umidade. Sem estas características os resultados simulados se afastam significativamente dos resultados medidos.

Desta forma, é muito interessante observar como o processo de simulação mostrou o caminho, ensinou e ajudou a definir a ordem de grandeza das variáveis envolvidas e a relação entre elas.

O bom resultado de simulação torna esta ferramenta útil para controle de processo, gerenciamento de estoque e treinamento de operadores. Permite-se fazer uma avaliação rápida do comportamento de temperatura e umidade a partir de uma condição inicial e condições previstas de estocagem.

9. SIGLAS, ABREVIATURAS, NOMENCLATURA

9.1. SIGLAS, ABREVIATURAS E NOMENCLATURA

Item	Descrição
Gr	Número de Grashof
Nu	Número de Nusselt
Pr	Número de Prandtl

9.2. NOMENCLATURA, VARIÁVEIS E CONSTANTES

Símbolo

Descrição	Unidade
A	Área, m ²
C _p	Capacidade calorífica, KJ/kg °C
C _{pw}	Capacidade calorífica da água, KJ/kg °C
C _{par}	Capacidade calorífica do ar, KJ/kg °C
D	Diâmetro da bobina, m
D _m	Difusidade de massa, m ² /s
g	Aceleração da gravidade, m/s ²
h _c	Coefficiente de convecção, W/m ² °C
L	Comprimento, largura, m
k	Condutividade térmica do cartão, W/m°C
k _{ar}	Condutividade térmica do ar, W/m°C
P	Período de um dia = 86400 s

q	Taxa de fluxo de calor, W/m ² °C
r	Raio da bobina, m
t	Tempo, s, h
T	Temperatura absoluta, K
T _a	Temperatura ambiente, °C
U	Umidade do cartão, %
v	Velocidade, m/s
W	Potência, Watts

Símbolos gregos e latinos

Item	Descrição
α	Coefficiente de transferência de calor induzido pelo gradiente de temperatura.
β	Coefficiente de acoplamento (migração) de umidade em função da temperatura.
ρ_{ar}	Densidade do ar, kg/m ³
u	Viscosidade cinemática, m ² /s
δ	Coefficiente de expansão térmica, 1/K
ρ_{ar}	Densidade do ar, kg/m ³
μ_a	Viscosidade do ar, kg/m s

Índices (contadores e coeficientes)

Item	Descrição
a	Coefficiente
i	Contador (quando sub escrito)
m	Coefficiente (quando sobre escrito)
n	Coefficiente (quando sobre escrito)
p	Coefficiente (quando sobre escrito)

REFERÊNCIAS

- ANDRIONI, J. Luis. **Fabricação de Papel: Formação da folha**. Curitiba: Senai-Cetcep, 2006. 316 p.
- BOHN, Mark S. **Heat Transfer Education**. Brooks/cole Bill Stenquist, p. 5-10,1999.
- BARDOLO, Sérgio. **Fenômenos de Transporte: EM-524, ES-406, ES-506**. Março/2004 - Unicamp-FEM-DEP (Departamento de Engenharia do Petróleo). 2004
- DOW BRASIL AS. **TS&D - Dow Latex Department**, Maio/2006,
- EARLE, R.L. **Unit Operations in food Processing**, Chapter 5, “Overall Heat-Transfer Coefficients and Convection Heat Transfer”, Nzifst Inc, 1983.

- HEIKKILÄ, De Pertti. **A study on the drying process of pigment coated paper webs**. Academic dissertation Åbo Akademi, 1992
- KATOVAARA, Ilkka et al. **Conduction of heat in paper by in Papermaking Raw Materials**. London: Mechanical Engineering Publications Limited, 1985, Vol1 p. 381-412.
- KERN, Donald Q. **Processos de Transmissão de Calor**. 3ªed. Guanabara Dois. 1980
- KNUTS, Ola. **Medição de Propriedades de Cartão de Embalagem**: Medições feitas ‘On equipment at Department of Sealing Technology at Lund University’. 1985
- NICOLAU, Vicente de Paulo e GUTHS. **Um experimento didático em convecção natural**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia mecânica”, Cobem 907, Bauru – SP, artigo 1211. São Paulo, 2001.
- RESENDE, Jaime Vilela; FILHO, NEVES; CAMARGO, Lincoln de. Coeficientes de Transferência de Calor Efetivos no Congelamento com Ar Forçado, **Brazilian Journal Food Technology**, n. 5, p. 33-42, 2002.
- SCOTT, W.E. **Principles of wet End Chemistry**. Tappi Press, Atlanta, USA, 1996.
- SOMERTON, Craig W., GENIK, Laura J., et al. **Heat Transfer on Cylinders**, Department of Mechanical Engineering, Michigan State University/School of Engineering, University of Portland, session 3233, 1992
- TOKONAI, Hideki; KURIYAMA, Masafumi. Natural Convection Heat Transfer from Vertical and Inclined Arrays of Horizontal Cylinder to air. **Journal Of Chemical Engineering of Japan**, v. 30, n. 04, 1997.

UMA INVESTIGAÇÃO DOS COMPONENTES RELACIONADOS COM O SUCESSO DA TPM

Ademir Stefano Piechniki¹, João Henrique Berssanette², Leandro Roberto Baran³

Área de Concentração: Engenharia de Produção

Grupo de Trabalho: Tecnologia e Sociedade

RESUMO

Com a competitividade do mercado global, inúmeras empresas direcionam suas estratégias para atingir a excelência em suas operações e obter o status de World Class Manufacturing (WCM). A Manutenção Produtiva Total é uma das metodologias de melhoria contínua que permitem a obtenção deste conceito. Ela tem sido aplicada com sucesso em muitas organizações de manufatura em todo mundo. Porém, este processo não é tão simples e muitas empresas falham na adoção desta metodologia. Desta forma, esta pesquisa objetiva identificar e discutir os Fatores Críticos de Sucesso (FCS) disponíveis na literatura. Estes fatores podem ser aproveitados pelos gestores e profissionais envolvidos para aumentar a chance de êxito na implementação da metodologia.

Palavras-chave: FCS, TPM, Manutenção Produtiva Total.

ABSTRACT

With the competitiveness of the global market, numerous companies are directing their strategies for achieving excellence in their operations and obtain the status of World Class Manufacturing (WCM). The Total Productive Maintenance is one of continuous improvement methodologies that enable the achievement of this concept. It has been successfully applied in many manufacturing organizations worldwide. However, this process is not as simple and many companies fail to adopt this methodology. Thus, this research aims to identify and discuss the Critical Success Factors (CSFs) available in the literature. These factors can be leveraged by managers and professionals involved to increase the chance of success in implementing the methodology.

Keywords: FCS, TPM, Total Productive Maintenance.

1 Docente IFPR Telêmaco Borba/PR; Mestre em Engenharia de Produção pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – e-mail: <ademir.piechnicki@ifpr.edu.br>.

2 Docente IFPR Telêmaco Borba/PR; Mestrando em Ensino de Ciência e Tecnologia pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – e-mail: <joao.berssanette@ifpr.edu.br>.

3 Docente IFPR Telêmaco Borba/PR; Mestrando em Engenharia de Produção pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – e-mail: <leandro.baran@ifpr.edu.br>.

1. INTRODUÇÃO

Com a elevada competitividade do mercado global, muitas organizações estão direcionando suas estratégias para o desempenho de classe mundial. Este processo leva as empresas a serem reconhecidas com o *status* de *World Class Manufacturing* (WCM) ou Manufatura Classe Mundial. Uma organização WCM apresenta os melhores resultados em seu ramo de atuação a nível mundial, em termos de produtividade, custo, qualidade, segurança e preservação do meio ambiente.

Atualmente as metodologias de gerenciamento da produção mais disseminadas e que permitem a obtenção deste conceito são: *Total Quality Management* (TQM), *Just-in-Time* (JIT) e a *Total Productive Maintenance* (TPM).

Dentro destas metodologias de melhoria contínua, a TPM tem sido aplicada com sucesso em muitas organizações de manufatura em todo mundo, conforme relatado nas pesquisas de Ahuja e Khamba (2008), Eti et al. (2004), Hatakeyama e Rodrigues (2006), Patterson et al. (1995), Ireland e Dale (2006) e Tsang e Chan (2000).

A TPM é uma metodologia de melhoramento do desempenho da produção que aplica inúmeras ferramentas para reduzir as perdas inesperadas dos processos e de seus equipamentos. Estas anomalias oneram em grandes prejuízos ao faturamento das empresas. Gosavi (2006) afirma que estas perdas podem ultrapassar os milhões de dólares a cada ano.

Porém, a introdução dos conceitos da Manutenção Produtiva Total não é simples e a taxa de implementação com êxito é considerada pequena. Segundo o consultor de TPM Mora (2002), menos de 10% das empresas que tentaram implementar o programa tiveram resultados positivos.

Desta forma, é fundamental que as organizações que desejam implementar a TPM considerem seus fatores de risco. Para isso, existem alguns fatores organizacionais que podem influenciar o sucesso de qualquer programa em uma empresa, que são conhecidos como Fatores Críticos de Sucesso (FCS).

Dentro deste contexto, este trabalho objetiva identificar e discutir os FCS em empresas que tiveram excelência na aplicação da TPM. Esta base de conhecimentos poderá auxiliar os gestores a identificar as ações que devem ser priorizadas e quais erros devem ser evitados para aumentar as chances do sucesso do programa da TPM em suas empresas.

2. METODOLOGIA

Visando identificar e discutir os fatores-chave para a implementação eficaz da TPM, foi realizada uma pesquisa na literatura acadêmica disponível (livros, teses e artigos de periódicos).

O procedimento de investigação foi conduzido através de uma revisão bibliográfica, realizada no Portal de Periódicos da Capes, entre os meses de fevereiro e novembro de 2013. Os termos de busca utilizados foram a Manutenção Produtiva Total, TPM e *Total Productive Maintenance*, Fatores críticos de sucesso (FCS e *Critical Success Factor* (CSF)).

A partir desta sistemática, foram selecionados 66 artigos para serem examinados. Estes artigos foram analisados e classificados através de critérios de seleção pré-determinados (relevância do tema, profundidade de conteúdo e ano de publicação). Sendo assim, foram eleitos 47 artigos para serem utilizados pela pesquisa.

Do ponto de vista de seus objetivos, esta pesquisa é caracterizada como exploratória, que visa promover um maior conhecimento e familiaridade sobre os FCS relacionados ao êxito na aplicação das técnicas da TPM. Esta pesquisa pode ser classificada segundo a sua natureza, como aplicada (GIL, 2002).

3. FATORES CRÍTICOS DE SUCESSO

Na metodologia TPM existem vários estudos que descrevem seus fatores críticos de sucesso. Cooke (2000) concluiu em seu estudo que seus principais FCS são as barreiras organizacionais. Eti et al. (2004) citam que o treinamento dos empregados e seu comprometimento exercem grande influência no programa. Tsang e Chan (2000) revelaram em seu estudo outros fatores relevantes para a aplicação da TPM no contexto chinês: a liderança, o envolvimento, planejamento estratégico e a comunicação. Davis e Willmott (1999) recomendam uma política de incentivo à capacitação para todos os funcionários. Hatakeyama e Rodrigues (2006) analisaram as causas do insucesso do programa da TPM e revelam que os fatores humanos exercem forte influência.

Com base nestes e em outros relatos de casos de sucesso encontrados na literatura, foi composto o quadro abaixo. Ele representa os fatores críticos que tem maior impacto na implementação da metodologia TPM.

QUADRO 01: FCS DA TPM

FATOR CRÍTICO DE SUCESSO DA TPM / AUTOR	<i>Fredendall et al., (1997)</i>	<i>Bamber, (1998)</i>	<i>Tsang e Chan, (2000)</i>	<i>Park e Han, (2001)</i>	<i>Jostes e Helms, (1994)</i>	<i>Hansson et al., (2003)</i>	<i>Ahuja e Khamba, (2008)</i>	<i>Blanchard, (1997)</i>	<i>Davis, (1997)</i>	<i>Lawrence, (1999)</i>	<i>Ireland e Dale (2006)</i>	<i>Mckone et al., (2001)</i>	<i>Nakajima, (1988)</i>	<i>Patterson et al., (1996)</i>	<i>Adam et al., (1997)</i>	<i>Swanson, (1997)</i>	<i>Yeomans e Milington, (1997)</i>	<i>Co et al., (2000)</i>	<i>Eti et al., (2004)</i>	<i>Chan et al., (2005)</i>	<i>Carrizo, (2008)</i>	<i>Lazim e Ramayah (2010)</i>
TREINAMENTO E CAPACITAÇÃO	●	●	●			●	●	●	●		●	●		●	●	●		●	●	●	●	●
TRABALHO EM EQUIPE		●		●	●		●	●			●	●	●	●			●			●		●
PLANEJAMENTO E PREPARAÇÃO		●	●	●			●												●	●		
APOIO DA GESTÃO	●	●	●	●	●		●	●	●		●	●	●	●	●		●	●	●		●	●
RESISTÊNCIA A MUDANÇA	●		●			●	●	●		●												
MUDANÇA NA CULTURA	●		●			●	●	●	●					●				●	●	●	●	●
ENVOLVIMENTO DOS FUNCIONÁRIOS	●	●	●	●		●	●	●	●		●	●		●	●	●	●	●	●	●	●	●
MONITORAMENTO DOS RESULTADOS		●			●		●	●		●	●											
COMUNICAÇÃO	●	●	●	●		●	●															

A aplicação destes fatores pode contribuir de forma significativa para compreender as razões por trás do fracasso e aumentar as chances de sucesso na implementação de programas da TPM nas organizações. Desta forma, estes FCS são descritos e discutidos nos subtópicos abaixo.

3.1. TREINAMENTO E CAPACITAÇÃO

A TPM é altamente dependente de seus trabalhadores, mais particularmente da pessoa que opera o equipamento. Desta forma, os benefícios da TPM dependem das competências dos funcionários (AHUJA e KHAMBA, 2008). Estas competências estão se tornando componentes cruciais na implementação da TPM e devem ser considerados e atualizados constantemente (NG et al., 2011). Nesta mesma linha, vários autores salientam que a formação e a educação contribuem para o aumento do desempenho do programa (DAVIS, 1997, LAZIM e RAMAYAH 2010; AHMED et al, 2004; IRELAND e DALE, 2006; SHARMA et al, 2006; TSAROUHAS, 2007).

Swanson (1997) e Ahuja e Khamba (2008) também tem enfatizado sobre esta dimensão, na qual a formação dos trabalhadores deve ser abordada com muita atenção. Estas atividades educativas tornaram-se um dos fatores mais críticos na implementação bem-sucedida da TPM (BLANCHARD, 1997).

Para que isso ocorra, Davis (1997) sugere o estabelecimento de um amplo programa de treinamento para todos os funcionários. Estes programas de treinamento devem ser suficientes e eficazes para ajudar os operadores a detectar anormalidades no funcionamento do equipamento o mais rápido possível (LAZIM e RAMAYAH, 2010). Além disso, é muito importante acompanhar todos os programas de treinamento, a fim de assegurar que o comprometimento, as competências e os conhecimentos dos operadores estão em um nível excepcional (BAMBER et al., 1998).

Como um dos objetivos da TPM é o de transferir a habilidade e os conhecimentos da manutenção para os operadores da produção, os treinamentos devem estar relacionados com o trabalho técnico e com o aperfeiçoamento do lado comportamental dos funcionários. Ou seja, os objetivos da formação devem incluir o desenvolvimento sistemático do conhecimento, habilidade e a atitude (ONE et al., 2008). Desta forma, eles poderão desempenhar adequadamente seus trabalhos, quebrando paradigmas e a resistência a mudança. Estes conhecimentos servirão como um agente facilitador para que os operadores possam realizar as atividades propostas pela manutenção autônoma (CHAN et al. 2005). Isso criará um sentimento de posse na utilização do equipamento, garantindo que o equipamento seja sempre mantido limpo e em bom estado de conservação (NAKAJIMA, 1988). Além do mais, retira-se a carga de trabalho das pessoas qualificadas da manutenção para dedicar-se as atividades mais complexas.

É notório que para desenvolver um sistema de formação é necessário dispor de certos investimentos. Normalmente, esses investimentos são maiores nas grandes empresas, pois disponibilizam um maior capital para investir nos programas de treinamento e educação. No entanto, muitas pequenas e médias empresas também se esforçam para assegurar a melhoria contínua de seus processos. (LAZIM e RAMAYAH, 2010). Ou seja, estes esforços não estão restritos às grandes empresas. Além do mais, existem vários relatos de sucesso em pequenas e médias empresas. Por exemplo, Shicheng (2011), que conclui em seu estudo que a TPM é eficaz nestas empresas. Wang e Lee (2001) também confirmam em seu estudo que tanto as pequenas como as grandes empresas podem implementar a TPM com sucesso.

Outro fator que afeta de forma negativa a implantação do programa é o baixo nível de escolaridade, pois alguns funcionários não estão ansiosos para aprender novos conhecimentos (CHAN et al., 2005). Esta formação educacional dos membros selecionados vai afetar seriamente a velocidade da implementação (SUN, et al., 2003). Desta forma, para se garantir a rápida implementação, a seleção dos membros da equipe será muito crítica.

Além do exposto, existem outras variáveis que contribuem para o aumento da eficácia do treinamento nas empresas, são eles:

- A comunicação deve ser reforçada, pois forma um elemento fundamental na formação e educação dos participantes do programa (BAMBER, 1998);
- O sistema de treinamento precisa ser atualizado com frequência, pois a tecnologia muda rapidamente (CHAN et al., 2005);
- A participação efetiva dos coordenadores e supervisores para treinar e convencer seus subordinados a absorver os conceitos da metodologia (CHAN et al., 2005);
- A formação deve estar orientada para a superação do medo, pois alguns funcionários sentem-se ameaçados no seu emprego e esta insegurança merece uma atenção especial (HANSSON et al., 2003).

3.2. TRABALHO EM EQUIPE

Vários autores defendem que trabalho em equipe é muito importante em um projeto de implementação da TPM (ARCA E PRADI, 2008; BAMBER et al, 1998; IRELAND e DALE, 2001). Na verdade, o trabalho em equipe não é apenas essencial nas práticas TPM, mas é considerado como um dos critérios para o seu sucesso (IRELAND e DALE, 2006; LAZIM e RAMAYAH, 2010). Portanto, é muito importante associá-lo como um aspecto essencial para o programa da TPM, garantindo o bom funcionamento das equipes de trabalho e o envolvimento de seus participantes (ARCA e PRADO, 2008). Além disso, McKone et al., (2001) recomenda a determinação do trabalho em equipe como uma das medidas de desempenho para avaliar o nível da implementação da TPM.

A metodologia da TPM enfatiza o estabelecimento e a integração das equipes de trabalho para otimizar o funcionamento dos equipamentos e buscar soluções criativas para a eliminação das perdas geradas pelo processo (NAKAJIMA, 1988; AHUJA e KHAMBA, 2007; CHAN et al., 2005). Cooke (2000) ainda descreve que o objetivo principal na aproximação entre a produção e a manutenção é estabelecer uma compreensão mútua e conjunta de responsabilidade.

Park e Han (2001) afirmam que é necessário que este grupo heterogêneo de pessoas e com preocupações diferentes trabalhe em cooperação. Estes mesmos autores propõem dois pontos importantes, a saber: o primeiro refere-se sobre a comunicação eficaz, para que se garanta a identificação adequada dos papéis dos integrantes das equipes e os requisitos de formação e recrutamento. O segundo aspecto cita que as ferramentas informatizadas nas atividades cooperativas serão essenciais. Pois existe a necessidade de reduzir o desperdício de tempo e as limitações na comunicação, que são causados por uma distribuição geográfica e outros comportamentos indesejados. Desta forma, todas as pessoas envolvidas estarão muito bem informadas.

3.3. PLANEJAMENTO E PREPARAÇÃO

Lycke (2000) aponta que a TPM é uma abordagem altamente estruturada, onde a preparação e um minucioso planejamento são chaves para o sucesso da implementação em toda empresa; em que as metas e os objetivos da TPM devem estar plenamente integrados aos planos estratégicos e de negócios das organizações (AHUJA e KHAMBA, 2009).

Desta forma, antes de lançar o programa da TPM é muito importante que a organização integre a TPM com suas estratégias de negócio. Nesta linha, Park e Han (2001) afirmam que é muito relevante que uma empresa questione quais serão as motivações do uso da metodologia antes da implementação, além do mais, deve estar alinhada com a missão empresarial e o planejamento estratégico. Na visão destes mesmos autores, para realizar esta análise é necessário:

- Análise externa: mercados, concorrentes, clientes, tendências, oportunidades e ameaças;
- Análise interna: análise de pontos fortes da empresa, fraqueza e recursos;

3.4. APOIO DA GESTÃO

A implementação bem-sucedida da TPM requer apoio, compromisso e envolvimento da alta administração. Esta relação da alta gestão com a implantação eficaz da TPM têm sido enfatizada por muitos pesquisadores como fatores cruciais na implementação da TPM. Por exemplo: Shetty e Chapdelaine (2009) e Hansson et al. (2003) afirmam que o foco sobre a gestão é uma condição prévia para implementação e será a força motriz por trás de sucesso na implementação. Ahmed et al. (2004) afirmam que a compreensão e participação da alta administração no programa é uma obrigação. Onde a alta gestão deve ter um forte compromisso com o programa (AHUJA e KHAMBA, 2008) para melhorar o desempenho da organização e garantir que os objetivos e as metas da TPM sejam cumpridos. (LAZIM e RAMAYAH, 2010; CHAN et al, 2005, HANSSON et al. 2003).

Park e Han (2001) complementam que o fator de sucesso mais importante é o apoio e envolvimento da alta gestão, garantindo que este suporte fique visível para a organização, otimizando sua estrutura organizacional, comunicação e eficiência financeira.

Para atingir esses objetivos, a gestão deve investir na preparação de um ambiente adequado para a introdução dos conceitos da TPM, tanto no planejamento como na coordenação (AHUJA e KHAMBA, 2008; FREDENDALL et al., 1997; NAKAJIMA, 1988). Este ambiente deve ser altamente motivador, em que todos os funcionários devem estar convencidos de que a alta gestão está comprometida com o programa. O comprometimento da alta administração pode levar ao aumento da conscientização sobre o projeto e auxiliar a eliminar os obstáculos (SHETTY e CHAPDELAINÉ, 2009).

Fredendall et al. (1997) e Chan et al. (2005) reforçam este papel da alta administração no treinamento e motivação de seus empregados para o lançamento e implementação do programa. Com a motivação das equipes de trabalho, os funcionários poderão perceber que o seu trabalho é realmente importante para a organização. Ainda mais, irá manter a moral dos membros da equipe, para incentivá-los a continuar o seu trabalho, pois eles irão perceber que a alta gestão esta determinada com resultados da TPM (SUN et al., 2003), ou seja, o pessoal de chão de fábrica deve sentir o apoio e o pleno envolvimento da alta gestão (NG et al., 2011).

Outro ponto importante a ser considerado antes da implementação é o envolvimento da gestão no desenvolvimento de políticas e estratégias da organização (FREDENDALL et al., 1997). Este processo inclui a criação de um plano estratégico e uma missão de negócios clara e sólida (PARK e HAN, 2001). A gestão deve empregar um método de análise externa das informações sobre a situação atual do mercado, concorrentes, clientes, tendências de negócios, oportunidades e ameaças (NG et al., 2011).

A experiência de Davis (1997) no Reino Unido mostrou que o fator central para as implementações com sucesso é o apoio dos coordenadores. Pois o Coordenador é o principal responsável pela inicialização da TPM. Dependendo do tamanho da empresa, será responsabilidade exclusiva dessa pessoa. No entanto, esta tarefa é muitas vezes compartilhada com outras responsabilidades (SHETTY e CHAPDELAINÉ, 2009) e isso pode tornar-se uma barreira. Estes coordenadores devem ter alguns pré-requisitos, como: saber como motivar a todos, ter uma sólida compreensão da metodologia, possuir qualificações adequadas, paciência,

perseverança, ser capaz de lidar com o processo de mudança e conquistar seus funcionários (PARK e HAN, 2001).

Para conquistar e obter o comprometimento do chão de fábrica, a gestão tem que preparar e fornecer treinamento adequado desde as fases iniciais da implementação da TPM (NG et al., 2011). A gestão deve estar disposta a investir em educação para capacitar a força de trabalho. Ela deve se esforçar para treinar e desenvolver as competências de seus funcionários, atualizando seus conhecimentos, habilidades e atitudes. A gestão tem a responsabilidade de elaborar as necessidades de formação, metas de treinamento, plano de formação, calendário de treinamento, além de garantir a execução e a avaliação da eficácia da formação (AHUJA e KHAMBA, 2008).

Outro ponto muito importante ligado à gestão é o apoio aos grupos de trabalhos, que também se apresenta como uma estratégia-chave para impulsionar a implementação da TPM. Existem grandes catalisadores nesse processo, como a comunicação, a participação dos trabalhadores nas decisões, a aceitação de ideias e feedback frequentes. Desta forma, a equipe de gestão deve fornecer informações consistentes, incentivando, facilitando e apoiando a tomada de decisão (AHUJA e KHAMBA, 2008).

Além dos fatores apresentados até agora, existem várias recomendações de diversos autores, que podem auxiliar os gestores:

- Estabelecer medidas para o monitoramento do desempenho (AHUJA e KHAMBA, 2008);
- Monitorar e divulgar os benefícios alcançados em termos financeiros (AHUJA e KHAMBA, 2008);
- Aceitar que a TPM vai levar um longo tempo para se espalhar por toda a organização (DAVIS, 1997);
- Treinar e desenvolver uma rede de coordenadores que irão promover e apoiar as atividades de TPM todos os dias (DAVIS, 1997);
- Destacar continuamente a todos os funcionários a necessidade de melhorar as condições dos equipamentos e manter o foco no aumento do desempenho (DAVIS, 1997);
- Disponibilizar a todos os colaboradores as mesmas oportunidades e estabelecer um sistema de recompensas (DAVIS, 1997);
- Desenvolvimento das políticas e estratégias da TPM, bem como as metas, objetivos e um plano mestre (FREDENDALL et al., 1997);
- Estabelecer uma comunicação eficaz em todos os níveis da organização (FREDENDALL et al., 1997);
- Criar um programa de treinamento abrangente (FREDENDALL et al., 1997);
- Foco na melhoria contínua de produção (BOHORIS et al., 1995);
- Garantir relação sinérgica da produção e manutenção (BOHORIS et al., 1995);
- Implementação gradual da TPM e nas máquinas mais importantes para o processo (BOHORIS et al., 1995; BAMBER, 1998; CHAN et al., 2005).

3.5. RESISTÊNCIA À MUDANÇA

Na TPM todos os funcionários devem participar da função da manutenção dos equipamentos, ou seja, a manutenção deixa de ser responsabilidade exclusiva do departamento de manutenção e passa ser responsabilidade de todos. Isso requer uma mudança de atitude de todos, em especial por parte do pessoal de produção e manutenção (AHUJA e KHAMBA, 2008). Essa mudança é frequentemente resistida por estes funcionários e conseqüentemente se torna um fator crítico de sucesso (LAWRENCE, 1999).

Para mudar esse comportamento dos trabalhadores é uma tarefa muito difícil e isso ocorre devido a dois fatores. No primeiro, os trabalhadores da manutenção ficam relutantes em repassar responsabilidades para funcionários da produção, pois acreditam que não irão executar as tarefas de forma adequada e que isto poderá gerar retrabalhos (LAWRENCE, 1999). Já na segunda, muitos operadores não querem responsabilidade adicional, pois estão satisfeitos com a situação atual (MCADAM e DUFFNER, 1996).

Existem outros fatores que afetam de forma positiva ou negativa a resistência à implementação da TPM, dentre os principais pode-se destacar:

- O movimento por parte das empresas para tentar fazer mais com menos (LAWRENCE, 1999);
- A comunicação frequente entre os funcionários, engenheiros, supervisores, gerentes e o chão de fábrica faz com que ocorra um maior envolvimento e compromisso, que pode minimizar a resistência na implementação (PARK e HAN, 2001);
- A orientação participativa dos supervisores, juntamente com a formação adequada reduz essa resistência (SUN et al., 2003);
- A adoção do programa exige uma equipe de implementação dirigida por um agente de mudança altamente qualificado (PARK e HAN, 2001). Essa equipe é responsável para garantir e ajudar a gerir a mudança em toda a organização (NG et al., 2001).
- A resistência da organização para a mudança cultural também é outro obstáculo que está sempre ligada ao fracasso da implementação da TPM (SHAMSUDDIN et al., 2004).

3.6. MUDANÇA DE CULTURA

A TPM é uma cultura, que aproveita as habilidades e competências de todos os indivíduos de uma organização (PATTERSON et al., 1996). A sua implementação implica em mudanças organizacionais e quebras de paradigmas (CHAN et al 2005). Neste processo, o maior desafio para as organizações é a capacidade de transformar radicalmente a sua cultura, para garantir a participação total do empregado no desempenho da produção (AHUJA e KHAMBA, 2008). Essa cultura corporativa será o agente de mudanças que vai refletir na maneira que os funcionários participam, desempenhando um papel crítico para garantir o sucesso da implementação (ETI et al., 2004; CHAN et al., 2005; BAMBER et al., 1998; AHUJA e KHAMBA, 2008). Park e Han (2001) complementam que essa cultura deve gerar uma força motriz fundamental para o programa, que rege a rotina dos funcionários e influência nas suas decisões.

Para Lawrence (1999), um dos aspectos mais difíceis é o de superar a resistência à mudança, para provocar a absorção da cultura organizacional. Essas mudanças são incorporadas por meio de uma crença. Na qual a TPM é necessária para facilitar a melhoria das atividades dos funcionários e só pode ser promovida através da sensibilização, formação e prática (BAMBER et al., 1999).

Na verdade, muitos programas falham porque as empresas não são capazes de mudar a cultura existente. Estas falhas ocorrem quando as empresas não estão prontas e são caracterizadas pela desconfiança e má comunicação entre os operadores, pessoal da manutenção e da gestão (PATTERSON et al., 1996).

Hansson et al. (2003) têm enfatizado o papel da gestão sobre a mudança organizacional para melhorar o desempenho. A estratégia da gestão deve ser considerada antes e durante a implementação da TPM, para que a mudança na cultura alcance todos os níveis de empregados (NG, 2011). Para Lawrence (1999), o apoio da alta gerência é fundamental para a mudança cultural. Os gestores precisam priorizar as atividades de manutenção e de capacitação, além disso, devem disponibilizar sistemas de recompensa para apoiar a nova abordagem.

Park e Han (2001) alertam que a gestão da mudança cultural geralmente envolve:

- Uma definição clara da missão empresarial, que seja de propriedade de toda a organização e relevante para o mercado;
- Estabelecimento de uma organização em que a análise, planejamento e controle sejam equilibrados com a informalidade e a liberdade de questionar, desafiar e experimentar;
- O apoio de uma gestão visível, planos estruturados, uma equipe organizada e ênfase na comunicação.

Lawrence (1999) sugere a utilização da modelagem matemática para proporcionar a mudança cultural necessária durante o processo de implementação. Para o autor, os modelos matemáticos podem ser os agentes impulsionadores para acelerar a implementação com sucesso da TPM. Esses modelos e ferramentas podem otimizar o processo de gestão da manutenção, tornando os benefícios da TPM mais tangíveis e os objetivos mais claros para todos os níveis de funcionários.

Para McKone et al. (1999), a questão cultural fornece uma explicação para as diferenças nos resultados da implementação da TPM nas empresas. Como hipótese, o autor cita o Japão com maiores níveis de sucesso na implementação em relação aos EUA e a Itália. As empresas japonesas têm sistemas de planejamento mais eficientes para apoiar os seus esforços de TPM, especialmente na manutenção autônoma. Labib (1999) revelou em sua pesquisa bibliográfica que a TPM na sua forma pura não é totalmente aplicável para Indústria ocidental e que existe uma tendência da literatura em ressaltar esta diferença entre a cultura japonesa e a cultura ocidental. Esse raciocínio é complementado por Willmott (1994), afirmando que a ética no trabalho é muito forte no Japão.

Para mudar a cultura, a metodologia da TPM fornece às empresas um guia para transformá-la radicalmente (AHUJA e KHAMBA, 2008). Neste sentido, Takahashi (2000) afirma que para sistematizar a metodologia, primeiramente, deve-se promover uma revolução cultural na consciência das pessoas, pois, do contrário serão criados mais problemas que soluções.

Estes aspectos culturais presentes em uma organização podem influenciar positiva ou negativa, os comportamentos e os valores de seus funcionários, (OPRIME et al., 2011; ETI et al., 2004). A cultura de uma organização surge através do desenvolvimento de normas e valores que ajudam a empresa sobreviver e prosperar nesses ambientes (ETI et al., 2004).

Sendo assim, os gestores devem priorizar seus esforços para promover a mudança de cultura. Ela deve ser considerada antes da implementação e deve promover a mudança em todos os níveis de funcionários. Ela servirá como um agente motivador para a rotina e a tomada de decisões de todos os funcionários.

A dificuldade em implementar uma cultura de melhoria contínua é causada pela complexidade da obtenção do compromisso e envolvimento dos envolvidos (ARCA e PRADO, 2008). Contudo, a gestão parece formar um componente extremamente crítico para garantir o envolvimento dos funcionários. Além disso, pode-se estabelecer uma relação da gestão com os outros fatores críticos de sucesso já mencionados, como: liderança e apoio, planejamento estratégico, treinamento e educação, monitoramento e avaliação, capacitação, informação e comunicação.

3.7. ENVOLVIMENTO DOS FUNCIONÁRIOS

Nakajima (1988), considerado como o pai da Manutenção Produtiva Total, definiu que um dos significados da palavra Total refere-se ao envolvimento Total das pessoas em todas as funções e em todos os níveis da hierarquia. Neste sentido, a TPM exige o envolvimento e a participação de todas as equipes de produção e de manutenção na execução das atividades nos pequenos grupos voltados a melhorar a eficácia do equipamento. Além disso, todos os funcionários devem estar envolvidos com o processo de implementação e com os objetivos estratégicos da empresa (AHUJA e KHAMBA, 2008). Como se pode notar em vários estudos (MCKONE et al., 1999; ARCA e PRADO, 2008; NG et al., 2011; CHAN et al., 2005; HANSSON et al., 2003; LAZIM e RAMAYAH, 2010), o envolvimento dos trabalhadores é comumente citado como um fator complexo e crítico para o sucesso implementação da TPM.

Sahin (2000) também defende que a motivação é um fator crítico e ainda complementa que o operador deve estar emocionalmente envolvido com o programa. Ele deve desenvolver um sentimento de posse com o seu equipamento. Desta forma, ele poderá cuidar e garantir que o equipamento esteja sempre limpo e em condições ótimas de funcionamento (NG, 2011). Sem dúvida, a TPM depende muito do envolvimento dos trabalhadores. Este fato é evidenciado através da manutenção autônoma, onde as ações dos operadores são cruciais para a sustentação do programa. Para isso, além de operar o equipamento, os operadores de produção devem assumir responsabilidades para executar pequenas atividades de manutenção. Esta consciência voltada para o aumento da eficiência dos equipamentos deve estar integrada em sua rotina de trabalho (CHEN, 1997). Estas iniciativas podem ajudar a desafogar o volume de trabalho da equipe de manutenção, disponibilizando mais tempo para que eles realizem atividades mais complexas, como a solução de problemas para a melhoria da eficiência dos equipamentos.

Park e Han (2001) defendem que o método mais eficaz para garantir que todos aceitem a implementação da TPM é o envolvimento dos empregados em um estágio preliminar ao início do programa. Desta forma, fica muito difícil para os envolvidos rejeitar a implementação em uma fase posterior.

Já para Ahuja e Khamba (2008), o envolvimento está intimamente ligado ao alinhamento dos funcionários com os objetivos da organização. Os principais fatores responsáveis por este envolvimento são: o estabelecimento de um sistema de reconhecimento dos esforços dos funcionários e o foco sobre a capacitação dos funcionários. Os mecanismos de recompensa servem para despertar nos funcionários a motivação para executar seus trabalhos e para o desenvolvimento de novas propostas para a melhoria contínua. Os esforços voltados ao reconhecimento dos funcionários permitem demonstrar que seu trabalho é importante para a empresa. Para garantir o sucesso da TPM deve-se reconhecer o processo de melhoria, beneficiando tanto o funcionário quanto a organização.

Para envolver os funcionários e mantê-los motivados é necessário estreitar a relação entre o desempenho dos funcionários com as recompensas organizacionais, e/ou entre as recompensas que os funcionários recebem com as que desejam. Em contraste, Graisa e Al-

Habaibeh, (2011) afirmam que os funcionários não devem ser motivados como resultado de uma recompensa futura e que a falta de formação e desenvolvimento pessoal é a principal causa do problema.

No que diz respeito à capacitação, os empregados devem ser assistidos por um amplo programa de desenvolvimento de habilidades. Isso os tornam mais valiosos para a organização, criando um melhor ambiente de trabalho com mais segurança ao empregado (ARCA e PRADO, 2008).

3.8. MONITORAMENTO DOS RESULTADOS

Um fator crítico de sucesso para a implementação da TPM é o monitoramento e a divulgação dos resultados positivos. Pois se os resultados não aparecerem em breve, a força motriz da mudança será reduzida e tenderá a desaparecer, promovendo a insatisfação e frustração dos indivíduos envolvidos (LJUNGBERG, 1998; GONZALEZ e MARTINS, 2011).

Rodrigues e Hatakeyama (2006) alertam sobre a importância em estabelecer indicadores-chave para a avaliação do desempenho do programa. Os principais índices de desempenho utilizados para verificar o progresso da TPM são: a produtividade, custo, qualidade, satisfação do cliente e segurança. One et al. (2008) acrescentam alguns indicadores importantes a serem mensurados em sua visão, como: a moral dos funcionários do chão de fábrica, o número de sugestões geradas pelo chão de fábrica e a taxa de participação dos trabalhadores nos pequenos grupos de trabalho.

Já para Ahuja e Khamba (2008), os programas da TPM devem ser avaliados pela utilização de indicadores-chave (Key Performance Indicators - KPI). Estes por sua vez, são amplamente utilizados nas organizações como estratégia para avaliar o sucesso dos programas da TPM. Os KPI são necessários para estabelecer os objetivos, medir o desempenho e dar ênfase sobre os comportamentos positivos. Esses resultados devem ser profundamente explorados e compartilhados com todos os funcionários, de modo a motivá-los e garantir a sua participação nas melhorias (AHUJA e KHAMBA, 2008).

Nesta linha, existem outras abordagens sobre o monitoramento dos resultados, como, por exemplo: Arca e Prado (2008) defendem a utilização extensiva de ferramentas estratégicas, como a identificação e eliminação dos desvios de qualidade, além do uso de feedback para garantir produtos de alta qualidade. Groote (1995) propôs uma abordagem de manutenção de avaliação de desempenho com base em uma auditoria de qualidade e indicadores de desempenho quantificáveis para a manutenção. Para Davis (1997), é necessário divulgar os benefícios atingidos em termos financeiros. Sob o mesmo ponto de vista, Leblanc (1995) aponta que a avaliação da redução de custos deve ser previsto e medido, com o objetivo de perceber o verdadeiro potencial da TPM.

Entretanto, a utilização do OEE se estabelece como uma ferramenta fundamental para o monitoramento da eficácia da TPM. É uma forma eficaz de analisar a eficiência de um equipamento (LJUNGBERG, 1998), avaliando e diagnosticando o progresso do programa continuamente. Ele servirá como apoio a motivação dos envolvidos, permitindo a visualização positiva de seu trabalho e a avaliação da eficácia interna da empresa.

Para Parida e Kumar (2006) o mensuramento da eficácia pelas organizações deve ir além do OEE. Deve-se estabelecer indicadores para serem avaliados por auditorias (internas e externas) e por atividades de Benchmarking. Estas avaliações fornecem informações vitais para melhorar a produtividade e garantir a sobrevivência do programa (BEN-DAYA e DUFFUAA, 1995).

3.9. COMUNICAÇÃO

A implementação de qualquer tecnologia ou programa pode gerar muita preocupação e curiosidade dentro e fora de uma organização (PARK e HAN, 2001). Para minimizar este efeito, os funcionários devem estar sintonizados na mesma frequência, recebendo um grande número de informações sobre a nova cultura (MORA, 2002). Portanto, uma comunicação adequada pode ajudar a organização a enfrentar os medos das pessoas afetadas pelas mudanças (PARK e HAN, 2001).

Neste sentido, a comunicação é um fator crucial no processo de implementação de um projeto da TPM. Um esforço concentrado deve ser feito para informar aqueles que deveriam saber, formando um canal de comunicação que deve ser mantido durante toda a vida do projeto (PARK e HAN, 2001). Este canal deve estabelecer uma comunicação eficaz entre todos os níveis da organização (FREDENDALL et al., 1997), principalmente entre os operadores, as pessoas da manutenção e os engenheiros. Pois estes funcionários devem interagir e colaborar coletivamente entre si, paralelamente com os esforços e atividades da manutenção autônoma.

Além disso, a comunicação deve ser reforçada, pois forma um elemento fundamental na formação dos participantes do programa (BAMBER, 1999). Nesta mesma direção, Hansson et al., (2003) têm enfatizado sobre o envolvimento do departamento de comunicação corporativa. O autor relata a importância da participação deste departamento durante a implementação da TPM, para garantir que todos os funcionários afetados recebam as informações adequadas e no momento certo. Desta forma a organização poderá garantir o alinhamento dos colaboradores com os objetivos da organização, fornecendo a compreensão dos princípios básicos (AHUJA e KHAMBA, 2008).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como abordado na revisão da literatura, vários fatores impactam para a implementação bem-sucedida da TPM, como o trabalho em equipe, mudança de cultura, comunicação, treinamento e envolvimento dos funcionários. Entretanto, é quase impossível conseguir bons resultados nesses fatores sem um forte apoio da gestão, que incentive a melhoria contínua, a participação e a cooperação dentro de uma organização. Esta gestão deve incentivar e monitorar a implementação para garantir que todos objetivos e metas da TPM sejam cumpridos.

Como a metodologia TPM depende fortemente do envolvimento das pessoas, a gestão deve ter o foco sobre as competências de seus funcionários. Sendo assim, podemos dividir estes fatores em três dimensões sobre seus recursos humanos em que a gestão deve priorizar: treinamento; motivação e orientação.

Na primeira dimensão, os gestores devem transferir a habilidade e os conhecimentos da manutenção para os operadores da produção. Estes treinamentos devem estar relacionados com o trabalho técnico e com o aperfeiçoamento do lado comportamental dos funcionários. Já na segunda, é importante garantir que todos os funcionários estejam envolvidos com o processo de implementação e com os objetivos estratégicos da empresa. Isso poderá auxiliar na motivação e na superação da resistência à mudança, provocando a absorção da cultura organizacional. E na terceira dimensão, refere-se ao apoio e envolvimento da alta gestão. Ela tem um papel fundamental, devendo garantir que este suporte fique visível para a organização. Assim, todos os funcionários ficarão emocionalmente envolvidos com o programa, garantindo os resultados positivos.

Desta forma, é primordial que as organizações concentrem-se sob seus funcionários, mantendo-os motivados, treinados e envolvidos com o programa. Os gestores devem ter as atribuições necessárias para otimizar e direcionar seus recursos, de modo a vislumbrar a eliminação das perdas e incentivar todos os funcionários em todas as atividades exigidas pelo programa.

Os outros fatores críticos (por exemplo, comunicação, resistência à mudança, trabalho em equipe, monitoramento dos resultados) também devem ser considerados, pois formam uma parte indispensável da implementação bem-sucedida.

Por fim, esta revisão bibliográfica destaca que os FCS podem ser a diferença entre o sucesso e o fracasso das empresas. Neste sentido, é de extrema importância aproveitar as experiências disponíveis, pois segundo o criador da abordagem TPM, Seiichi Nakajima, é uma perda de tempo e de recursos tentar reinventar esta ferramenta de melhoria contínua.

REFERÊNCIAS

AHUJA, I.P.S.; KHAMBA, J.S. An evaluation of TPM implementation initiatives in an Indian manufacturing enterprise. **Journal of Quality in Maintenance Engineering**, v. 13, n. 4, p.338-352, 2007.

_____. Total productive maintenance: literature review and directions. **International Journal of Quality & Reliability Management**, v. 25, n. 7, p.709-756, 2008.

_____. A case study of total productive maintenance implementation at precision tube mills. **Journal of Quality in Maintenance Engineering**, v. 15, n. 3, p. 241-258, 2009.

ARCA, J. G.; PRADO C. P. Personnel participation as a key factor for success in maintenance program implementation: A case study. **International Journal of Productivity and Performance Management**, v. 57, n. 3, p. 247-258, 2008.

BAMBER, C.J.; SHARP, J.M.; HIDES, M.T. Factors affecting successful implementation of total productive maintenance: A UK manufacturing case study perspective. **Journal of Quality in Maintenance Engineering**, v. 5, n. 3, p.162-181, 1999.

BEN-DAYA M.; DUFFUAA, S. O, Maintenance and Quality : The Missing Link. **Journal of Quality in Maintenance Engineering**, v. 1, p. 20-26, 1995.

BOHORIS, G.A.; VAMVALIS, C.; TRACE, W., IGNATIADOU, K. TPM implementation in Land-Rover with the assistance of a CMMS. **Journal of Quality in Maintenance Engineering**, v. 1, n. 4, p. 3-16, 1995.

BLANCHARD, B. S. An Advance Approach for Implementing TPM in Manufacturing Environment. **Journal of Quality in Maintenance Engineering**, v. 5, p. 162-181, 1997.

CHAN, F.T.S.; LAU, H.C.W.; IP, R.W.L.; CHAN, H.K.; KONG, S. Implementation of total productive maintenance: A case study. **Int. J. Production Economics**, v. 95, p. 71-94, 2005.

CHEN, F. Issues In The Continuous Improvement Process for Preventive Maintenance; Observations From Honda, Nippondenso and Toyota. **Production and Inventory management Journal**, v. 38, p. 13- 6, 1997.

- COOKE, F. L. Implementing TPM in plant maintenance: some organizational barriers. **International Journal of Quality & Reliability Management**, v. 17, n. 9, p.1003-1016, 2000.
- DAVIS, R. **Making TPM a part of factory life: TPM Experience** (Project EU 1190, sponsored by the DTI). Findlay: Dartford, 1997.
- DEZDAR, S. AND AININ, S. The influence of organizational factors on successful ERP implementation. **Management Decision**, v.49, n. 6, p. 911-926, 2011.
- ETI, M.C.; OGAJI, S.O.T.; PROBERT, S.D. Implementing total productive maintenance in Nigerian manufacturing industries. **Applied Energy**, v. 79, p.385-401, 2004.
- FREDENDALL, L.D., PATTERSON, J.W., KENNEDY, W.J. AND GRIFFIN. Maintenance modeling, its strategic impact. **Journal of Managerial**, v. 9, n. 4, p. 440-53, 1997.
- GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4ªed. São Paulo: Atlas, 2002.
- GONZALEZ, R.V.D.; MARTINS, M. F. Melhoria contínua e aprendizagem organizacional: múltiplos casos em empresas do setor automobilístico. **Gest. Prod.** [online]. v.18, n.3, p. 473-486, 2011.
- GOSAVI, A. A risk-sensitive approach to total productive maintenance. **Automatica**, v. 42, p.1321-1330, 2006.
- GRAISA, M.; AL-HABAIBEH, A. An investigation into current production challenges facing the Libyan cement industry and the need for innovative total productive maintenance (TPM) strategy. **Journal of Manufacturing Technology Management**, v. 22, n. 4, p.541-558, 2011.
- GROOTE, P.D. Maintenance performance analysis: a practical approach. **Journal of Quality in Maintenance Engineering**, v. 1, n. 2, p. 4-24, 1995.
- HATAKEYAMA, K.; RODRIGUES, M. Analysis of the fall of TPM in companies. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 179, n. 1-3, p.276-279, 2006.
- HANSSON, J.; BACKLUND, F.; LYCKE, L. Managing commitment: increasing the odds for successful implementation of TQM, TPM or RCM. **International Journal of Quality & Reliability Management**, v. 20, n. 9, p. 993-1008, 2003.
- IRELAND, F.; DALE, B. G. Total productive maintenance: criteria for success. **International Journal Productivity and Quality Management**, v.1, n. 3, p. 207-223, 2006.
- LABIB, A.W. A framework for benchmarking appropriate productive maintenance. **Management Decision**, v. 37, n. 10, p. 792-799, 1999.
- LAWRENCE, J. J. Use mathematical modeling to give your TPM implementation effort an extra boost. **Journal of Quality in Maintenance Engineering**, v. 5, n. 1, p. 62-69, 1999.
- LAZIM, H.M.; RAMAYAH, T. Maintenance strategy in Malaysian manufacturing companies: a total productive maintenance (TPM) approach. **Business Strategy Series**, v. 11, n. 6, p.387-396, 2010.
- LEBLANC, G. Tapping the true potential of TPM: are you maximizing the value of your plant's program. **Plant Engineering**, v. 49, n. 10, p. 143-148, 1995.

- LJUNGBERG, O. Measurement of overall equipment effectiveness as a basis for TPM activities. **International Journal of Operations & Production Management**, v. 18, n. 5, p. 495-507, 1998.
- MCADAM, R.; DUFFNER, A.M. Implementation of total productive maintenance in support of an established total quality programme. **Total Quality Management & Business Excellence**, v. 7, n. 6, p. 613-630, 1996.
- MCKONE, K.E., SCHROEDER, R.G., CUA, K.O. Total Productive Maintenance: a contextual view. **Journal of Operations Management**, v.17, n. 2, p. 123–144, 1999.
- _____. The impact of Total Productive Maintenance practices on manufacturing performance. **Journal of Operations Management**, v. 19, n. 1, p. 39-58, 2001.
- MORA, E. **The Right Ingredients for a Successful TPM or Lean Implementation**. article on tpmonline.com. 2002.
- MONTONI, M. A. **Uma Investigação sobre os Fatores Críticos de Sucesso em Iniciativas de Melhoria de Software de Processos**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia de Sistemas e Computação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- NAKAJIMA, Seiichi. **Introdução ao TPM - Total Productive Maintenance**. São Paulo: IMC Internacional Sistemas Educativos, 1988.
- NG, K. C., GOH, G. G. G. EZE U. C. **Critical Success Factors of Total productive Maintenance Implementation: A Review**. Melaka, Malaysia: Infineon Technologies, 2011.
- ONE, Y. S. JANTAN, M., AND RAMAYAH, T. Implementing total productive maintenance in Malaysia manufacturing organization: an operational strategy study. **JIPM**, 2008.
- OPRIME, P. C.; Monsanto, R.; Donadone, J. C. Análise da complexidade, estratégias e aprendizagem em projetos de melhoria contínua: estudos de caso em empresas brasileiras. **Gestão & Produção**, São Carlos, v. 17, n. 4, p. 669-682, 2010.
- PARIDA, A.; KUMAR. Maintenance performance measurement (MPM): issues and challenges. **Journal of Quality in Maintenance Engineering**, v. 12, n. 3, p. 239-251, 2006.
- PATTERSON, J.W., FREDENDALL, L.D., KENNEDY, W.J., & MCGEE, A. Adapting total productive maintenance to Asten, Inc. **Production and Inventory Management Journal**, v. 37, n. 4, p. 32–37, 1996.
- PROFETA, Rogério A. **JIT: Um Estudo de Casos dos Fatores Críticos de Implementação**. 2003. 221 pp. Tese de Doutorado – Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- SHETTY, A. I.; CHAPDELAIN, J. J. A model for the total productive manufacturing assessment and implementation. **Journal of Advanced Manufacturing Systems**. v. 08, n. 02, p.117-136, 2009.
- SHAMSUDDIN, A., HASSAN, M.H. AND TAHA, Z. TPM can go beyond maintenance: excerpt from a case implementation. **Journal of Quality in Maintenance Engineering**, vol. 11, n. 1, p. 19-42, 2005.

- SHICHENG, D.; YUNQI G. ; GUIWEN, Y. Study on application of TPM in small and medium-sized enterprises. In: Management Science and Industrial Engineering (MSIE) International Conference. **Proceeding...** p. 678-681, 2011.
- SUN, H.; YAM, R.; WAI-KEUNG, N. The implementation and evaluation of Total Productive maintenance (TPM) – an action case study in a Hong Kong manufacturing company. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 22, n. 3-4, p. 224-228, 2003.
- SWANSON, L. An empirical study of the relationship between production technology and maintenance management. **International Journal of Production Economics**, v. 53, n. 2, p. 191-20, 1997.
- TSANG, A. H.C.; CHAN, P.K. TPM implementation in China: a case study. **International Journal of Quality & Reliability Management**, v. 17, n. 2, p. 144-157, 2000.
- TSAROUHAS, P. Implementation of total productive maintenance in food industry: a case study. **Journal of Quality in Maintenance Engineering**, v. 13, n. 1, p.5-18, 2007.
- WANG, F.K; LEE, W. Learning curve analysis in total productive maintenance. **Omega**, v. 29, n. 6, p. 491-499, 2001.
- WILLMOTT, Peter. **The TQM Magazine** - Total Quality with Teeth. MCB University Press, 1994.

CUSTOMIZAÇÕES NA NOTAÇÃO UML PARA MAIOR ADERÊNCIA À ANÁLISE DE REQUISITOS DE APLICAÇÕES PARA DISPOSITIVOS MÓVEIS

Joaldo de Carvalho¹, Wesley Xavier de Oliveira², André Luiz Gasparro Sevilha³ e Rodrigo Clemente Thom de Souza⁴

Área de Concentração: Engenharia de Produção

Grupo de Trabalho: Gestão da Produção

RESUMO

Na engenharia de *software*, a segunda fase do ciclo de vida de *software* baseado no modelo em cascata é a análise de requisitos. O presente trabalho tem como objeto de estudo a linguagem de modelagem de dados *Unified Modeling Language (UML)* e visa propor customizações na notação desta linguagem para torná-la mais aderente para o desenvolvimento de *software* para dispositivos móveis, em especial para a fase de análise. A pesquisa se baseia no ambiente *Android*, sistema operacional para dispositivos móveis mais utilizado no mundo. Para tanto, foram customizados os diagramas de caso de uso, de atividades e de classes, e foram criados os diagramas de prioridades e de layout. Pretende-se que a extensão da linguagem *UML* proposta no presente trabalho auxilie a comunidade de desenvolvimento na confecção de aplicativos mais aderentes às tecnologias presentes nos dispositivos que adotam este sistema operacional.

Palavras-chave: *UML*; dispositivos móveis; sistema operacional *Android*.

1 Acadêmico do curso de Análise e Desenvolvimento de Sistemas da Faculdade Cidade Verde (Maringá) – e-mail: <joaldo@hotmail.com>.

2 Acadêmico do curso de Análise e Desenvolvimento de Sistemas da Faculdade Cidade Verde (Maringá) – e-mail: <wesleybruce@gmail.com>.

3 Mestrando em Desenvolvimento de Tecnologia da Faculdade Cidade Verde (Maringá)/LACTEC, acadêmico do curso de Análise e Desenvolvimento de Sistemas da Faculdade Cidade Verde (Maringá) – e-mail: <andre.sevilha@gmail.com>.

4 Doutor em Métodos Numéricos em Engenharia pela Universidade Federal do Paraná (UFPR) com doutorado sandwich na University of Manchester (Reino Unido), Mestre em Engenharia de Produção e Sistemas pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUCPR), MBA em Tecnologia da Informação aplicada à Gestão Estratégica pela Fundação Getúlio Vargas (FGV-RJ), MBA em Marketing em Ambiente de Tecnologia pela Escola Superior de Propaganda e Marketing (ESPM-RJ), Bacharel em Ciência da Computação pela Universidade Estadual de Maringá (UEM) e professor do curso de Análise e Desenvolvimento de Sistemas da FCV e do mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia da parceria FCV/LACTEC – e-mail: <usinadesolucoes@gmail.com>.

ABSTRACT

In software engineering, the second step of the software process life cycle based on the waterfall model is the requirements analysis. The objective of the present work is to study the Unified Modeling Language (UML) and also provide customizations in the language notation in order to make it more adherent to the software development process for mobile devices, especially for the requirements analysis step. The research is based on the Android environment, the most used operational system (OS) for mobile devices in the whole world. Thus, we customized use case, activities and classes diagrams, and we created the priorities and the layout diagrams. We intend that the proposed extension of the UML here assist the mobile software development community making more compliant applications to technologies found in the devices that adopt this OS.

Keywords: UML; mobile devices; Android OS.

1. INTRODUÇÃO

Dispositivos móveis permitem aos usuários acesso a serviços independentemente de sua localização. Isso requer suporte à mobilidade e existência de infraestrutura de comunicações sem fio (JOHNSON, 2007). Assim os usuários ganham em comodidade, praticidade e agilidade para usufruir os inúmeros benefícios que os dispositivos móveis (*mobile devices*) podem oferecer. Dessa forma, a procura por smartphones, tablets e outras tecnologias móveis vem crescendo consideravelmente a cada ano. Segundo pesquisa feita pela Teleco – Inteligência em Telecomunicações, existiam mais de 271 milhões de celulares no Brasil no ano de 2013 (TELECO, 2014). Em outra pesquisa realizada pela Teleco, no ano 2000 havia 700 milhões de celulares no mundo, após 13 anos o crescimento foi de quase 1000%, com o mundo alcançando a incrível marca de mais de 6,8 bilhões de celulares (TELECO, 2014).

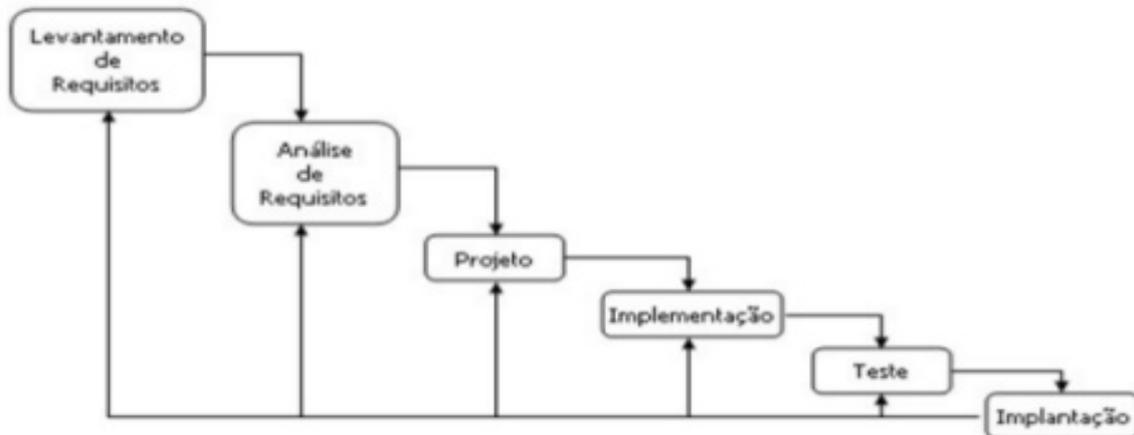
Até setembro de 2013 o Brasil ocupava a quinta posição do ranking dos principais mercados mundiais de celulares, movimentando cerca de US\$ 25 bilhões. De olho neste mercado, estão sendo criadas no Brasil diversas ações governamentais (COMPUTER WORLD, 2014) e do mercado, visando incentivar o desenvolvimento de aplicativos móveis. Devido ao aumento da procura por estes aplicativos e seu grande mercado, os envolvidos em sua produção estão preocupados em melhorar a padronização, a qualidade e a praticidade do processo de desenvolvimento, sendo esse um dos fatores que justificam essa pesquisa.

O objetivo geral do presente trabalho é aprimorar o processo de análise orientada a objetos, voltando-se especificamente para aplicativos móveis com o sistema operacional *Android*. Para atingir o objetivo, o presente trabalho pretende selecionar os mais adequados diagramas da *UML* (GUEDES, 2011) para atender a esse processo, realizando alterações nos mesmos quando necessário. Trabalhos como os de Castro (2008) e Barros (2008) tentaram abordar estudos semelhantes ao do presente trabalho, porém sem tratar especificamente da fase de Análise de Requisitos do ciclo de vida do *software* e envolvendo tecnologias móveis antigas, como, por exemplo, a tecnologia *Palm*.

2. METODOLOGIA

Uma das práticas utilizadas com a finalidade de se desenvolver aplicativos é realizar o planejamento seguindo o ciclo de vida do *software*. Existem vários tipos de ciclos de vida, sendo o mais conhecido, o Modelo em Cascata (*Waterfall*), apresentado na Figura 1.

FIGURA 1 – CICLO DE VIDA DO SOFTWARE (MODELO CASCATA)



FONTE:

O ciclo de vida de *software* em cascata possui seis fases: a primeira é o Levantamento de Requisitos, esse é o momento em que os *stakeholders* se reúnem e chegam ao entendimento do que deve ser desenvolvido, nessa fase deve ficar claro qual a necessidade do cliente. A Análise de Requisitos começa somente se a fase anterior estiver concluída, pois modela os dados coletados anteriormente. A terceira fase é o Projeto (*Design*) que tem como finalidade construir especificações detalhadas, incluindo interface, banco de dados, *hardware* entre vários outros detalhes para posterior construção do *software*. A Implementação trata da construção do aplicativo propriamente dito através de sua codificação em uma linguagem de programação. Depois de desenvolvido o aplicativo, existem ainda a fase de Testes, para detectar possíveis falhas no sistema, e a Implantação do produto final no ambiente do cliente.

Outra prática que vem sendo adotada para o desenvolvimento de aplicativos é a programação orientada a objeto, que tem se difundindo nas duas últimas décadas por meio das linguagens C++, Java e C#. A orientação a objetos utiliza “classes”, estruturas que abstraem um conjunto de objetos com características e comportamentos similares. Esse tipo de programação se baseia em três pilares, a saber:

- *Encapsulamento*: que significa ocultar informações escondendo os detalhes internos sobre como são executados os serviços;
- *Herança*: mecanismo que permite que as classes possam compartilhar atributos e métodos; e
- *Polimorfismo*: que significa “muitas formas” e acontece quando métodos possuem a mesma identificação, mas com comportamento diferente.

A mais importante notação para o ciclo de vida de *software* orientado a objetos é a *Unified Modeling Language (UML)*. A UML trata-se de uma linguagem gráfica para modelagem

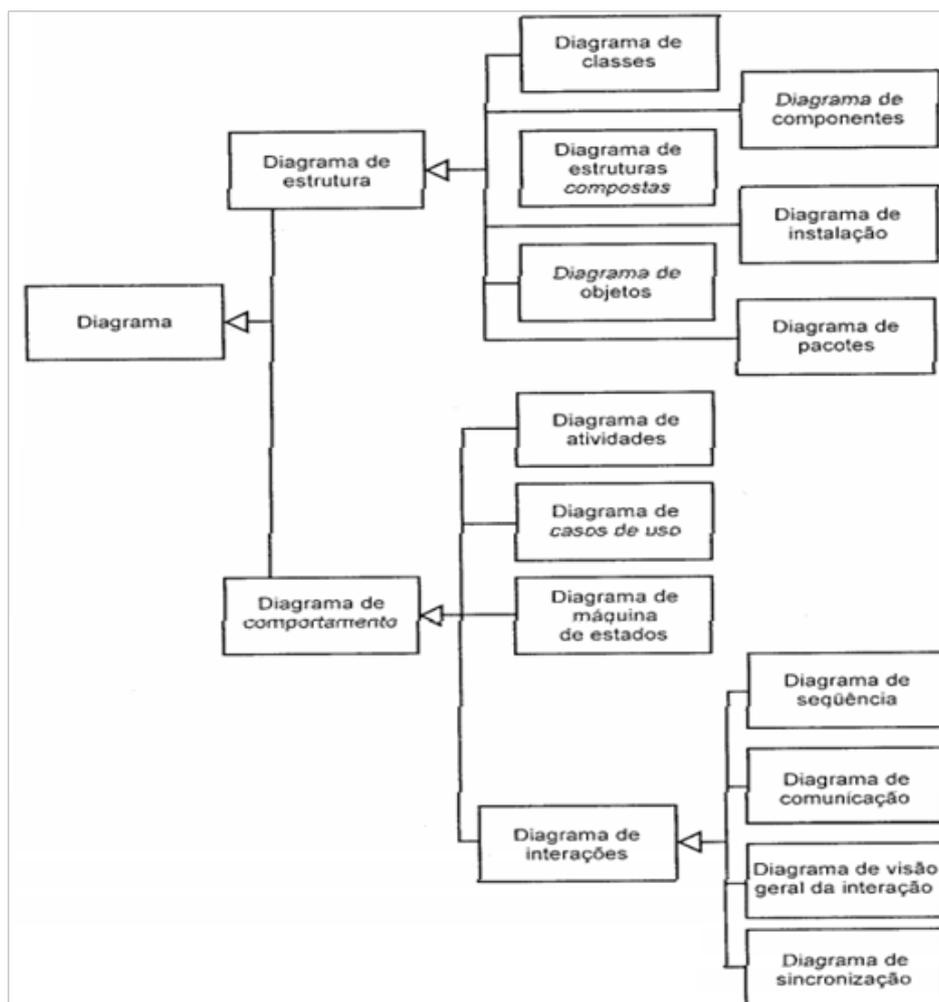
que auxilia os desenvolvedores a visualizar de uma maneira clara os componentes de um sistema e suas interações. Uma das principais vantagens da utilização do *UML* é a facilidade do entendimento para os vários perfis de *stakeholders* de um projeto, além da documentação que é gerada. A *UML* é dividida em diagramas estruturais e comportamentais e, em sua versão 2.0, é composta por um total de treze diagramas dispostos, conforme a Figura 2 e descritos resumidamente a seguir:

- Diagrama de Classes: provavelmente o mais utilizado, sendo assim muito importante esse diagrama que é quem define a estrutura das classes, determinando assim atributos e métodos.
- Diagrama de Componentes: usado para mostrar os relacionamentos entre os componentes e as classes.
- Diagrama de Estruturas Compostas: descreve a estrutura interna de um componente ou de uma classe, detalha como elas se comunicam e se apoiam.
- Diagrama de Instalação: determina as necessidades físicas do sistema, como servidores, estações e protocolos de comunicação.
- Diagrama de Objetos: é um complemento do diagrama de classes, ele fornece uma visão dos valores guardados pelos objetos na execução do software.
- Diagrama de Pacotes: o objetivo é determinar as partes de um sistema ou ainda definir camadas no processo de desenvolvimento.

Os diagramas comportamentais são sete:

- Diagrama de Atividades: utilizado para descrever os passos para concluir uma atividade específica, pode estar representado por um método, algoritmo entre outros.
- Diagrama de Casos de Uso: o diagrama mais informal da *UML* é utilizado mais nas fases de requisito e análise, porém, é consultado durante todo o projeto.
- Diagrama de Máquina de Estados: utilizado para detalhar o comportamento de uma parte do sistema, pode ser utilizado com casos de uso.
- Diagrama de Sequência: identifica um evento no sistema e também o responsável pelo evento, determinando assim como o processo deve ser feito até ser concluído.
- Diagrama de Comunicação: está ligado ao diagrama de sequência, é focado em identificar as mensagens trocadas entre os envolvidos durante o processo.
- Diagrama de Visão Geral da Interação: é uma visão geral dentro de um sistema ou processo.
- Diagrama de Sincronização: descreve a mudança de uma instância de uma classe, é utilizado para demonstrar a mudança de um objeto em resposta a eventos internos.

FIGURA 2 – DIAGRAMAS DA UML 2.0 (FOWLER, 2004).



FONTE:

Em busca de melhores processos de modelagem, o presente trabalho analisa a utilização da linguagem de modelagem *UML* para a Análise de Requisitos de aplicativos para dispositivos móveis. Devido a uma nítida carência de notações para modelagem específica para desenvolvimento *mobile*, o presente trabalho visa propor uma customização para um dos diagramas da *UML* específica para a Análise de Requisitos de aplicativos móveis com melhorias em seu processo.

O presente trabalho apresenta primeiramente uma análise das principais características específicas das aplicações para dispositivos móveis e, posteriormente, propõe extensões (adaptações) na *UML*, de forma a atender as especificidades de aplicativos para uso em *smartphones*.

3. DESENVOLVIMENTO

Castro (2008) apresenta em seu artigo uma proposta de extensão à *UML* para modelar aplicativos móveis. O autor concluiu que extensões na modelagem *UML* só são realmente efetivas quando tratam da modelagem de negócio. Embora seu trabalho também seja sobre a Análise de Requisitos, seu foco é um pouco mais abrangente, pois trata do processo de desenvolvimento

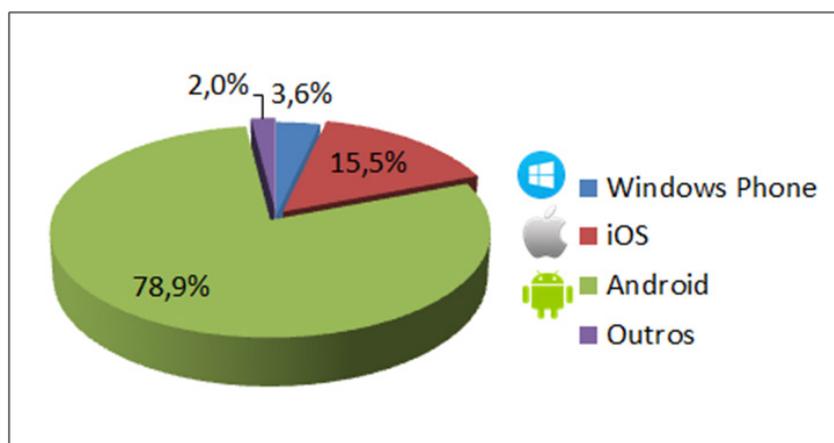
como um todo. O presente trabalho pretende levar em consideração as recomendações de Castro (2008), porém tratando especificamente da fase de Análise de Requisitos.

Outro ponto importante é que, ao realizar um planejamento para a produção de um aplicativo *mobile*, deve ser considerado o sistema operacional utilizado. Assim como os sistemas *Windows* e *Linux*, presentes em computadores e *notebooks*, os dispositivos móveis e portáteis também possuem sistemas operacionais. Dentre os mais conhecidos estão:

- *Windows Phone*, criado pela *Microsoft* com foco na atualização constante de aplicativos conectados a redes sociais e a integração com os aparelhos com o mesmo sistema operacional da empresa;
- *BlackBerry*, base para os celulares da marca desde 1999, sua principal função é permitir separar as atividades profissionais e pessoais no mesmo celular;
- *iOS* é o sistema operacional dos *iPhones*, produzido pela *Apple*, sua característica é explorar ao máximo a sua potencialidade; e
- *Android* é o sistema produzido pela *Open Handset Alliance*, liderada pela *Google*. Lançado em 28 de Setembro de 2008, atualmente é o sistema operacional para *mobile* mais utilizado no mundo e, por conta do crescimento e por ser código aberto, é o ambiente escolhido como sistema operacional no presente trabalho.

A Figura 3 apresenta a pesquisa da consultoria *Strategy Analytics* (ROMANI, 2014) divulgada em 2014, a qual mostra que em 2013, 78,9% dos smartphones vendidos no mundo adotavam como sistema operacional o *Android*, ampliando assim a vantagem em relação à *iOS* e *Windows Phone*.

FIGURA 3 - MARKETSHARE DE SISTEMAS OPERACIONAIS MOBILE.



FONTE:

Após uma pesquisa exploratória, são elencados a seguir os principais recursos de *software* e *hardware* de *smartphones Android* a serem levados em consideração no presente trabalho:

- AndroidWear/TV/Auto;
- Games;
- Comandos de Voz;
- TouchScreen;
- SmartStay;
- Global Positioning System (GPS)

- Câmera;
- Near Field Communication (NFC);
- Bluetooth.

A etapa a seguir envolve a apresentação dos diagramas da *UML 2.0* para escolha dos diagramas a serem alterados, de forma a atender as especificidades identificadas dos *smartphones* com o sistema operacional *Android*. Os diagramas escolhidos para customização são:

- Diagrama de Caso de Uso;
- Diagrama de Atividades;
- Diagrama de Classes.

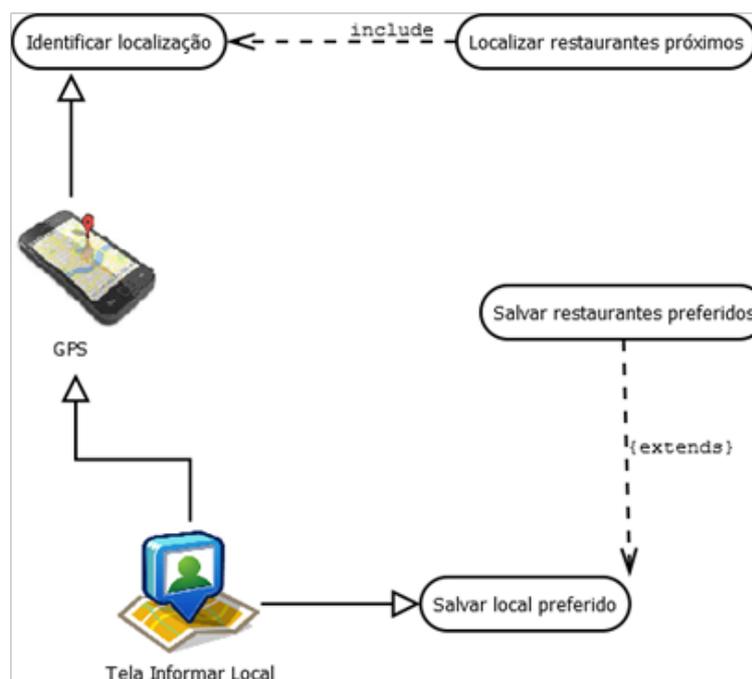
Além desses será analisado a criação dos diagramas abaixo:

- Diagrama de Prioridades;
- Diagrama de Layout;

Conforme destacado previamente, a fase de análise dos requisitos é muito importante para a qualidade do *software*; alguns padrões de projeto (NUDELMAN, 2013) para sistemas *desktop* utilizam a *UML* como base, por ser esta uma linguagem bastante ampla com a capacidade para atender a vários propósitos. Contudo, nem todos os diagramas da *UML* se adequam à fase de análise de sistemas para dispositivos móveis. Assim, os diagramas que o presente trabalho seleciona para customização são os seguintes:

a) Diagrama de Caso de Uso: utilizado para identificar os atores e suas funcionalidades, alterado para diferenciar os vários perfis de atores disponíveis em dispositivos móveis utilizando recursos como câmeras, sensores, bateria, comunicação sem fio, *Short Message Service (SMS)*, *GPS*, acelerômetros, entre outros. Esse diagrama será importante para definir os possíveis tipos de entradas e saídas que o aplicativo terá, assim como suas funções básicas. A Figura 4 mostra um diagrama de caso de uso conforme o padrão proposto no presente trabalho, o qual substitui os estereótipos de atores (muitas vezes não humanos, mas originalmente simbolizados por “bonecos palito”) por ícones representando os recursos correspondentes.

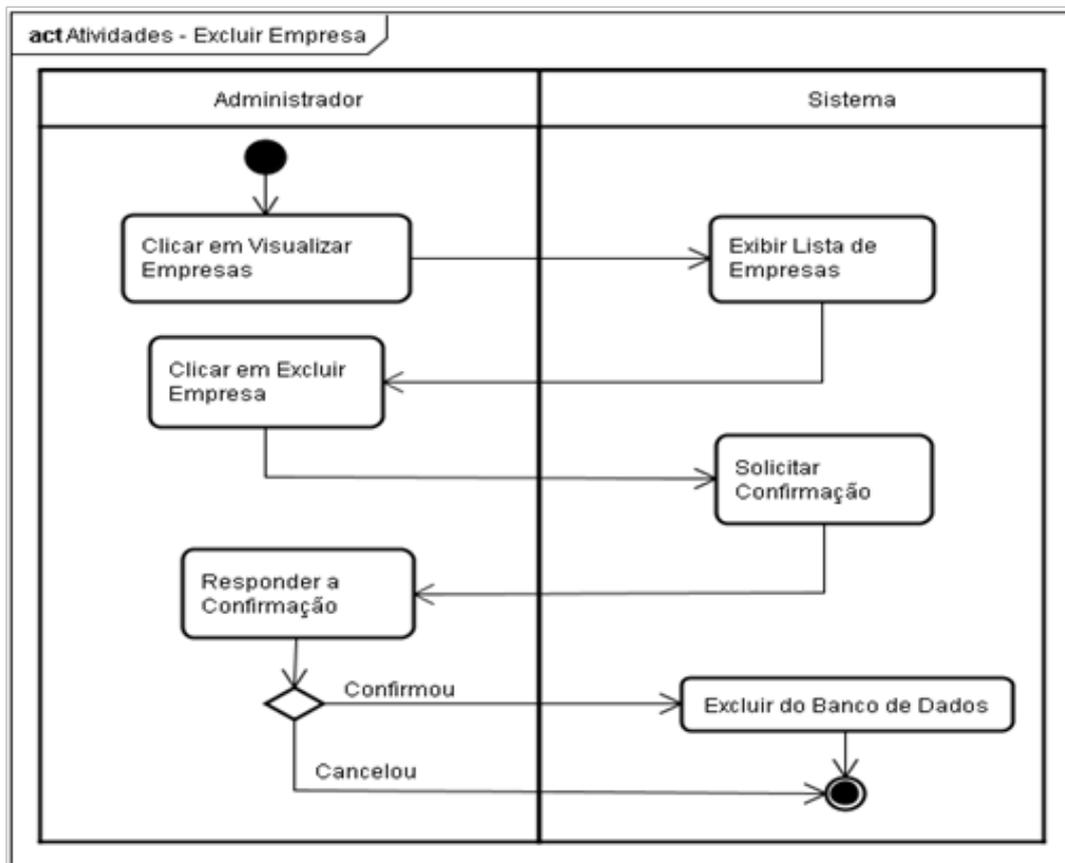
FIGURA 4 - EXEMPLO DE DIAGRAMA DE CASO DE USO CUSTOMIZADO.



FONTE:

b) Diagrama de Atividades: utilizado para melhorar o entendimento de uma determinada funcionalidade. Esse diagrama busca auxiliar o diagrama de caso de uso, quando se faz necessário o entendimento das principais funções do sistema. Com esse diagrama é possível a identificação da complexidade e das particularidades de cada funcionalidade do sistema. A Figura 5 mostra um diagrama de atividades estendido conforme proposto.

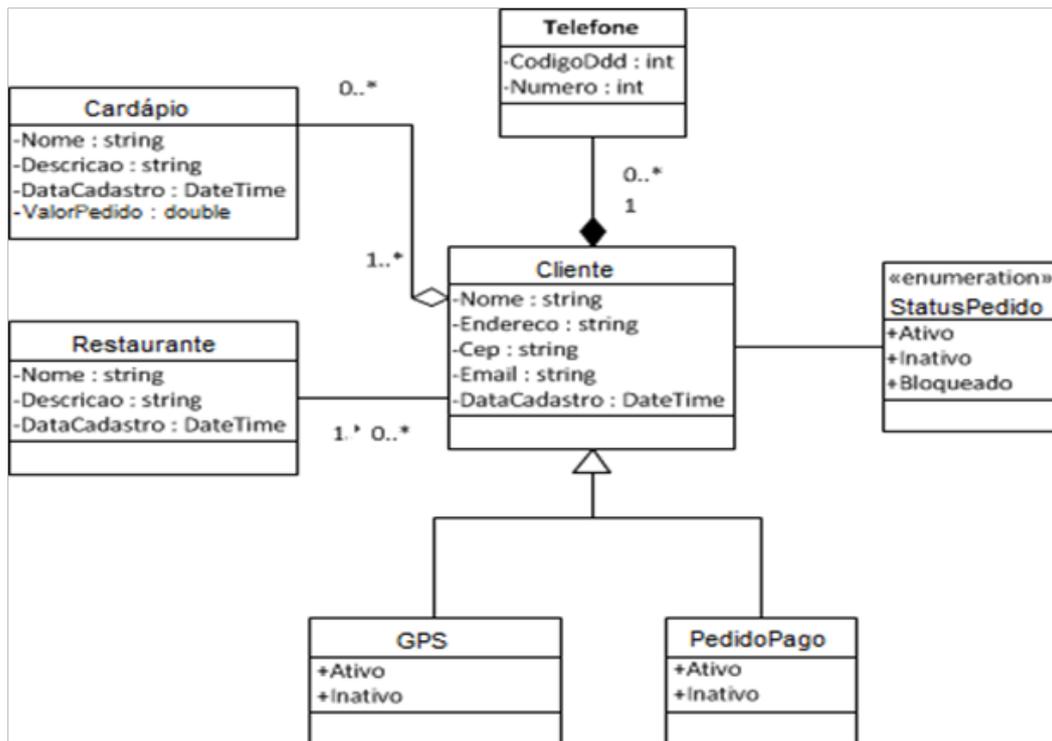
FIGURA 5 - EXEMPLO DE DIAGRAMA DE ATIVIDADES ESTENDIDO.



FONTE:

c) Diagrama de Classes: utilizado para descrever as classes no sistema e seus relacionamentos. A proposta é utilizar a perspectiva de especificação que foca somente nos principais métodos para promover um melhor entendimento. Desta forma, juntamente com as atividades, são descritas as funções do aplicativo. Sendo assim, esse diagrama se justifica pela importância de especificar quais atividades estão vinculadas com os principais métodos da aplicação. A Figura 6 mostra um diagrama de classes conforme as adaptações propostas no presente trabalho.

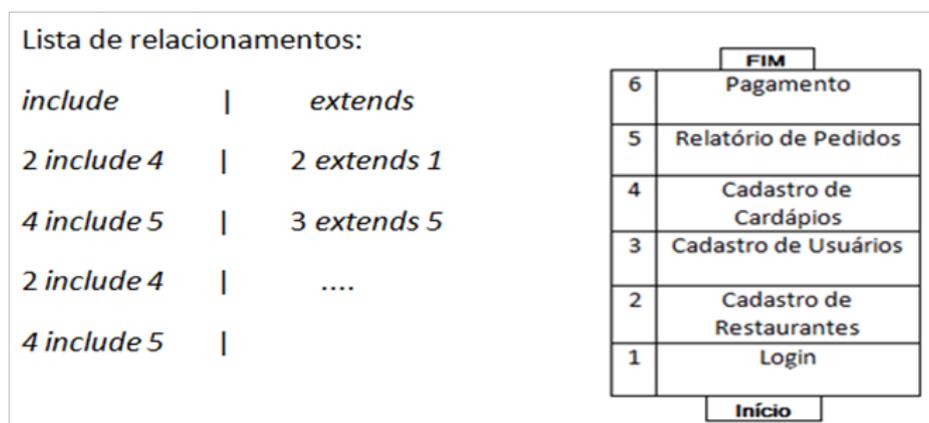
FIGURA 6 - EXEMPLO DE DIAGRAMA DE CLASSES ADAPTADO.



FONTE:

d) Diagrama de Prioridades: criado para definir quais funcionalidades descobertas com os diagramas anteriores têm mais importância no projeto, o diagrama se justifica pela necessidade de identificar de maneira simples as principais funções para sequenciar o processo de desenvolvimento. A Figura 7 apresenta o recém-criado diagrama de prioridades.

FIGURA 7 - EXEMPLO DE PRIORIDADES.



FONTE:

e) Diagrama de Layout: criado para que seja possível verificar os requisitos de layout do aplicativo, uma vez que a interface é um dos fatores mais importantes para o sucesso de um aplicativo para *mobile*. Esse diagrama é composto por informações como disposição dos botões na tela, efeitos visuais, navegabilidade entre outros. O diagrama busca diminuir os erros na criação de layout, existem diversos aplicativos que funcionam perfeitamente, mas sem uma interface fácil e intuitiva para o usuário. A Figura 8 apresenta o diagrama de layout também criado no presente trabalho utilizando o programa *Pencil Project* (2014).

FIGURA 8 - EXEMPLO DE LAYOUT.



FONTE:

4. CONCLUSÃO

Após um minucioso levantamento das particularidades das principais tecnologias *mobile* e cuidadosa análise da aplicação dos diagramas da *UML*, foram propostas as adaptações apresentadas com foco na fase de análise orientada a objetos do ciclo de vida do *software*. Os resultados para esta etapa da presente pesquisa foram satisfatórios e, embora tais customizações não tenham ainda sido validadas em aplicações reais, a aplicação de tais customizações é bastante promissora. A próxima etapa do presente trabalho pretende comparar o desenvolvimento de um aplicativo *Android* com e sem as adaptações aqui propostas, visando avaliar os possíveis ganhos reais das extensões sugeridas e propor novas notações. Utilizando uma metodologia qualitativa, esta próxima etapa pretende realizar um estudo de caso para análise da aplicação da notação proposta em um projeto de desenvolvimento real, de forma a permitir comparações entre as vantagens e desvantagens da proposta em relação à forma atual de desenvolvimento.

Outra pesquisa futura inclui a extensão de outros diagramas da *UML*, não somente para a fase de Análise de Requisitos, mas também para outras etapas do ciclo de vida do *software*, em especial a fase de *Design*. Estas futuras customizações devem ser projetadas para suportar as mais novas tendências do mercado de dispositivos móveis, tais como, computação em nuvem, Internet das “coisas”, *wearable devices*, realidades virtual e aumentada e biometria.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Curso de Análise e Desenvolvimento de Sistemas da Faculdade Cidade Verde (FCV – Maringá) e ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia (PRODETEC - Maringá) em parceria da FCV com o Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC).

REFERÊNCIAS

- BARROS, D. I. **Requisitos de usabilidade e extensões UML para aplicações em ambientes móveis**, 2008.85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência da Computação) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- CASTRO, I. R. **Uma proposta de extensões à UML para modelagem de aplicações em ambientes móveis para aplicativos orientadas a serviços**, 2008.70 f. Dissertação (Mestrado em Ciência da Computação) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- COMPUTER WORLD, **Governo anuncia medidas para estimular indústria de games**, 2014. Disponível em: <<http://computerworld.com.br/negocios/2014/05/28/governo-anuncia-medidas-para-estimular-industria-de-games/>>. Acesso em 28 de Maio, 2014.
- FOWLER, M. **UML essencial: Um breve guia para a linguagem padrão de modelagem de objeto**. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.
- GUEDES, G. T. A. **UML 2: uma abordagem prática**, 2ª ed. São Paulo: Novatec, 2011.
- JOHNSON, T. M. **Java para dispositivos móveis: desenvolvendo aplicações com J2ME**. São Paulo: Novatec, 2007.
- NUDELMAN, G. **Padrões de Projeto para o Android: Soluções de Projetos de Interação para Desenvolvedores**. São Paulo: Novatec, 2013.
- PENCIL PROJECT. Disponível em: <<http://pencil.evolus.vn>>. Acesso em 21 de Agosto, 2014.
- ROMANI, B. X da questão. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 03 mar. 2014. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/fsp/tec/154674-x-da-questao.shtml>>. Acesso em 29 de Julho, 2014.
- TELECO. **Estatísticas de celulares no mundo**, 2014. Disponível em: <<http://www.teleco.com.br/pais/celular.asp>>. Acesso em 28 de Maio. 2014.

QUALIDADE ATRAVÉS DA ÓTICA DA MELHORIA CONTÍNUA: UM ESTUDO DE CASO NA INDÚSTRIA DE PAPEL KLABIN S.A, TELÊMACO BORBA – PR.

Rodrigo José Ferreira Lopes¹ e Ezequiel de Paula da Silva²

Área de Concentração: Engenharia de Produção

Grupo de Trabalho: Gestão da Qualidade

RESUMO

As empresas estão em busca de filosofias e métodos para se sobressair entre os seus concorrentes, para que assim aumentem a sua produtividade e, conseqüentemente, os seus lucros, sem perder a qualidade. A melhoria contínua não é uma ferramenta, mas sim uma filosofia onde se tem o conhecimento de que o trabalho de hoje deve ser melhor do que ontem, e assim consecutivamente. Implantar um programa de melhoria contínua é uma necessidade para as companhias. Além de ter ao seu alcance ferramentas de qualidade que garantem maior organização dos processos e conseqüente economia com redução de perdas e desperdícios, as atividades podem ser padronizadas, isto é, ter a Gestão da Qualidade como uma carta de referência junto aos clientes. A Gestão Produtiva Total, usualmente chamada de TPM, pode ser um dos elementos de disseminação dessa cultura de melhoria contínua, especialmente pelo efeito direto que exerce sobre a capacidade produtiva, a produtividade, e a qualidade. A aplicação da metodologia Gestão Produtiva Total tem trazido resultados significativos tanto no processo produtivo quanto ao administrativo em várias indústrias em todo o mundo, elevando a produtividade em níveis significativos, reduzindo falhas e defeitos em equipamentos em que a metodologia foi aplicada, pois o TPM é muito mais mudança de comportamento que introdução de tecnologias. Este trabalho tem como objetivo amostrar a qualidade na indústria Klabin S.A site Monte Alegre, através das práticas de ferramentas de gestão organizacional de um programa de melhoria contínua baseado na metodologia TPM.

Palavras-chave: Qualidade, Melhoria Contínua, TPM.

1 Mestrando do programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental – PPGEA / UTFPR Londrina e-mail: rodrigo_jfl@hotmail.com;

2 Acadêmico do curso de administração da Faculdade de Telêmaco Borba – e-mail: depaula.ezequiel@yahoo.com.br

ABSTRACT

Companies are in search of philosophies and methods to stand out among your competitors, so that increase their productivity and ultimately your profits without losing quality. Continuous improvement is not a tool, but rather a philosophy where you have the knowledge that today's work should be better than yesterday, and so on. Deploy a continuous improvement program is a necessity for companies. In addition to having at your fingertips quality tools that ensure better organization of processes and consequent savings reducing losses and waste, considering that the activities can be standardized, ie, have the Quality Management as a reference letter with customers . The Total Productive Management, usually called TPM, may be one means of disseminating this culture of continuous improvement, especially the direct effect it has on productive capacity, productivity, and quality. The methodology Total Productive Management has brought significant results in both the production process and the administrative in various industries around the world, raising productivity at significant levels, reducing failures and defects in equipment where the methodology was applied, because the TPM is more behavior change than introduction of technologies. This paper aims to sample the quality in the industry Klabin Monte Alegre site through the practices of a continuous improvement program based on the TPM methodology of organizational management tools.

Keywords: Quality, Continuous Improvement, TPM.

1. INTRODUÇÃO

Diante de um cenário globalizado e de clientes cada vez mais exigentes, as empresas estão em busca de filosofias e métodos para se sobressaírem entre os seus concorrentes, para que assim aumentem a sua produtividade e consequentemente os seus lucros, sem perder a qualidade.

Contudo, a busca de maior performance e melhores índices de qualidade, bem como a produtividade, passou a ser uma premissa fundamental nas organizações. As organizações que possuem atividades industriais, ou de manufatura e serviços, têm obtido significantes avanços nesta questão, ou seja, a sustentabilidade, junto à produção. Através desta variável, surgem as estratégias em melhoria contínua, que possibilitam cada organização estabelecer e avaliar sua interação com seus colaboradores, clientes, sociedade e com o meio ambiente.

Diante desta face, as empresas estão em busca do aumento da produtividade, tendo excelente qualidade, diminuição dos custos, e buscando a melhoria contínua nos processos nas máquinas, equipamentos e nas pessoas através de ferramentas que podem auxiliar com metodologias de qualidade, visto que o estabelecimento de um ambiente de trabalho mais agradável e seguro torna-se essencial para aquelas empresas que desejam atingir alta produtividade e qualidade em seus produtos.

A melhoria contínua não é uma ferramenta, mas sim uma filosofia onde se tem o conhecimento de que o trabalho de hoje deve ser melhor do que ontem, e assim, consecutivamente, ter a preocupação em sempre fazer o melhor tanto na vida pessoal como profissional.

Implantar um programa de melhoria contínua é uma necessidade para as companhias. Além de ter ao seu alcance ferramentas de qualidade que garantem maior organização dos

processos e conseqüente economia com redução de perdas e desperdícios, as atividades podem ser padronizadas, isto é, ter a Gestão da Qualidade como uma carta de referência junto aos clientes.

Diante do exposto, fica a seguinte Indagação: Quais os benefícios junto à qualidade, que um programa de melhoria contínua pode agregar ao processo através de ferramentas da metodologia TPM?

Por sua vez, este trabalho justifica-se em face da sua importância na gestão estratégica de qualidade, produtividade e eficiência, mediante custos, redução de perdas e desperdícios, dentre as ferramentas de gestão avaliadas na indústria Klabin S.A site Monte Alegre.

O presente artigo tem como objetivo geral amostrar a qualidade na indústria Klabin S.A site Monte Alegre, através das práticas de ferramentas de gestão organizacional de um programa de melhoria contínua baseado na metodologia TPM.

2. METODOLOGIA

A metodologia é fundamental para se produzir um trabalho científico com qualidade.

A Metodologia consiste em estudar e avaliar os vários métodos disponíveis, identificando suas limitações ou não a nível das implicações de suas utilizações. A Metodologia, num nível aplicado, examina e avalia as técnicas de pesquisa bem como a geração ou verificação de novos métodos que conduzem a captação e processamento de informações com vistas à resolução de problemas de investigação (BARROS, 1986).

Do ponto de vista de sua natureza, essa pesquisa caracteriza-se como básica, e quanto à forma de abordagem ela conceitua-se como qualitativa em relação aos temas tratados. Foram realizadas pesquisas em literatura científica e em artigos técnicos.

Do ponto de vista dos objetivos, este estudo classifica-se como exploratório e descritivo, e em relação aos seus procedimentos técnicos como bibliográfico. Como base de dados, foram utilizadas dissertações, livros, artigos e periódicos que abordam o assunto, além de consulta a sites correlacionados à questão empresarial, industrial com foco a variável, qualidade, melhoria contínua, e em questões ligadas à indústria de papel e celulose (GIL, 1999; LAKATOS e MARCONI, 2000).

Nesse sentido, em relação ao estudo exploratório, Vergara (2003) o define como:

A investigação exploratória, não deve ser confundida com leitura exploratória, é realizada em área na qual há pouco conhecimento acumulado e sistematizado. Por sua natureza de sondagem, não comporta hipótese que, toda via, poderá surgir durante ou ao final da pesquisa.

3. DESENVOLVIMENTO

A Klabin S.A, pertencente ao Grupo Klabin, é uma empresa brasileira estruturada em unidades de negócios, definidas a partir de mercados e processos.

Cada unidade de negócio (Figura 01) – Florestal, Papéis, Cartões, Papelão Ondulado e Sacos industriais – é responsável por todo o planejamento, produção e comercialização em seu segmento de mercado.

FIGURA 01 – UNIDADES DE NEGÓCIOS – KLABIN S.A



FONTE:

A maior unidade Industrial do grupo está localizada no município de Telêmaco Borba, onde em 1934, foi adquirida a Fazenda Monte Alegre, a qual pertencia ao Município de Tibagi – Paraná, para a construção da então Indústria Klabin do Paraná.

O site Monte Alegre (Figura 02) começou a operar no ano de 1946 e, desde então, investe em grandes projetos de expansão, inovação e modernização com adoção de tecnologias limpas em busca da melhoria contínua, com a premissa, de Tradição, Inovação e Sustentabilidade.

FIGURA 02 – VISTA PARCIAL SITE MONTE ALEGRE – KLABIN S.A

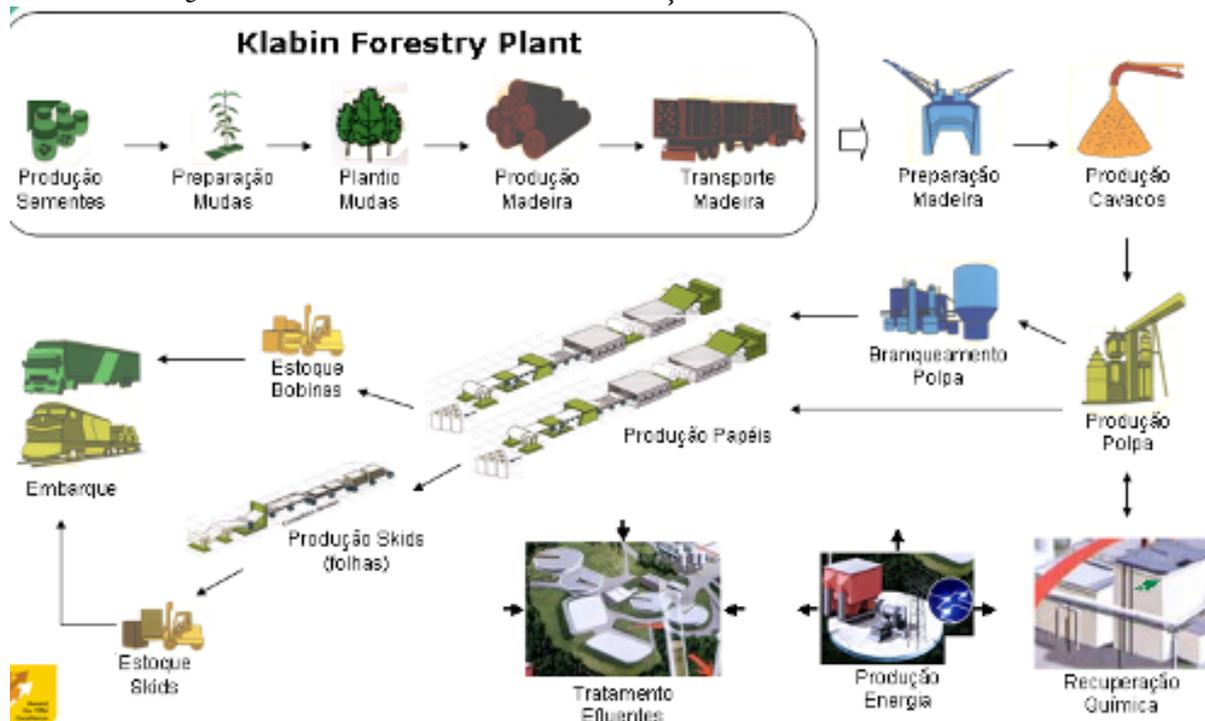


FONTE:

Atualmente esta unidade figura-se como a maior fábrica de papéis do Brasil e uma das dez maiores do mundo.

O processo de produção de papel tem início no recebimento de toras de pinus e eucalipto, fornecidas pela Unidade Florestal do Grupo Klabin, no volume de 3.300.000 toneladas úmidas com casca por ano (Figura 03).

FIGURA 03 – PROCESSOS PARA A FABRICAÇÃO DE PAPEL SITE MONTE ALEGRE



FONTE:

3.1. HISTÓRICO DE MELHORIA CONTÍNUA

A Klabin S.A, desde sua fundação em 1899, tem buscado sempre o desenvolvimento, de modo a proporcionar aos colaboradores, clientes, fornecedores e à sociedade em geral um relacionamento sustentado por conduta ética e princípios reconhecidos socialmente.

Considerando que a observância dos princípios morais nos levará à realização profissional e ao sucesso empresarial, podemos destacar as seguintes iniciativas, como a certificação de todas as normas aplicáveis ao negócio, sendo ISO 9001 (Qualidade), ISO 14001 (Meio Ambiente), OHSAS 18001 (Saúde e Segurança Ocupacional), ISO 2200 (Segurança de Alimentos), FSC Cadeia de Custódia (Manejo Florestal).

Antecipando-se às necessidades do mercado mundial, a Klabin S.A site Monte Alegre, localizada no município de Telêmaco Borba, iniciou em 1994 a busca pela melhoria da competitividade dos seus processos e de produtos através da certificação ISO 9001 (Gestão da Qualidade).

Continuando nesta visão, em 1999, teve início o processo da certificação ISO 14001 (Gestão Ambiental) em todos os processos, reforçando o compromisso com o desenvolvimento sustentável, tornando a Klabin a segunda empresa do ramo no Brasil a obter tal reconhecimento.

As crescentes exigências de desempenho estabeleceram um novo referencial no mercado através da OHSAS 18001 (Gestão de Segurança e Saúde Ocupacional), que foi implementada em 2005. Buscando a melhoria contínua, estruturou-se o sistema integrado de gestão de forma a acomodar os requisitos dessa norma que foca o bem-estar e a qualidade de vida dos funcionários.

Em 2007 a organização conquistou a certificação ISO 22000. Este sistema contribui para a prevenção de perigos e riscos relacionados com a segurança de alimentos, na cadeia produtiva de alimentos.

Buscando a redução de custos e desperdícios, a melhoria da qualidade dos nossos produtos, o aumento do desempenho operacional da empresa e também como forma de preparação para enfrentar os desafios de competição num mercado globalizado, a Klabin através de seus gestores, adotou um Sistema de Gestão baseado no TPM.

3.2. A CONSTITUIÇÃO DA MELHORIA CONTÍNUA

A Klabin, diante da melhoria em seus processos, vem investindo em novas tecnologias com o objetivo de tornar-se mais competitiva, elevando o desempenho da qualidade e alinhando-se às expectativas de seu principal cliente. Para estes investimentos, foram desenvolvidos estudos com o intuito de encontrar e corrigir falhas no processo produtivo.

Por esse motivo, após análise das ferramentas de gestão disponíveis, a alta direção concluiu que a World Class Operations Management – WCOM, através da qual a Klabin Monte Alegre buscou o prêmio TPM – Total Productive Management, que é conferido pelo Instituto Japonês de Gestão de Plantas (Japan Institute of Plant Maintenance - JIPM), organização com nível mundial de excelência em processos e produtos, se adaptaria perfeitamente à cultura da Klabin, pois permite o envolvimento e crescimento de seus colaboradores.

Trata-se de uma metodologia já comprovada com sucesso na redução de perdas no processo, onde permite que a empresa desenvolva as melhores práticas das melhores empresas do mundo.

Após a tomada da decisão de se implantar a Gestão Produtiva Total, em Janeiro de 2002, iniciou-se o processo de definição da estrutura de suporte à implantação da TPM. A consultoria contratada para dar assistência à implantação foi a Solving Efeso. Essa consultoria realizou um amplo diagnóstico nas áreas produtivas da empresa.

No primeiro trimestre de 2002, implantou-se o Programa de melhoria contínua, nome dado ao conjunto dos projetos de melhoria realizados através da metodologia WCOM, com a denominação de “Programa Klabin Superar”.

Desde o mês de Abril de 2002, este sistema, tem servido como base para o desenvolvimento de ferramentas de mapeamento e erradicação de perdas em todos os processos da organização, promovendo uma mudança cultural focada na melhoria contínua e na valorização das pessoas.

As bases (Figura 04) para o desenvolvimento dessa filosofia são definidas através das seguintes diretrizes: missão, visão, estratégias e lema.

FIGURA 04 – AS BASES DO PROGRAMA KLABIN SUPERAR



FONTE:

3.3. PROGRAMA KLABIN SUPERAR

Em 1º de Abril de 2002, foi consolidado e implementado o programa de melhoria contínua na Klabin Monte Alegre. Programa esse, com a importante missão de servir como base para o desenvolvimento de ferramentas de mapeamento e erradicação de perdas em todos os processos da organização, promovendo uma mudança cultural focada na melhoria contínua e na valorização das pessoas.

Na unidade de Monte Alegre, a filosofia de melhoria contínua foi implantada através da metodologia TPM, com a denominação de “Programa Klabin Superar”. Superar, na visão do diretor industrial, pelo fato de que todos os colaboradores “devem” se superar na ajuda mútua a organização, objetivando quebrar barreiras, mudar a cultura, estudar os problemas e traduzir em soluções e em ganhos, eliminando as perdas.

Dentre os fatores que levaram a companhia a optar por esta sistemática estão:

Causas Externas:

- Mercado demandando mais qualidade dos produtos;
- Última colocação Supplier Evaluation (indicador cliente Tetra Pak); e
- Investimentos com retorno abaixo do esperado.

Causas Internas:

- Baixa eficiência nas plantas;
- Alto estoque de produtos acabado;
- Inexistência de uma cultura de melhoria contínua;
- Melhorar a qualidade dos times de melhoria;
- Promover integração entre os pilares;
- Considerar a erradicação para todos os modos de falhas estudados;
- Permanecer na primeira posição no Supplier Evaluation;
- Racionalizar o estoque de produtos;
- Eliminar os acidentes de trabalho; e
- Reduzir custos.

O Programa Superar tem como estratégia o comprometimento de todos os colaboradores quanto à melhoria dos equipamentos e indicadores-chave de desempenho.

Seus principais objetivos são:

- Construir uma empresa que maximizará a eficiência dos sistemas de produção;
- Construir uma empresa que previna todos os tipos de perda, através de todos os níveis da organização;
- Envolver todas as áreas da empresa;
- Envolver todas as pessoas da empresa;
- Conduzir atividades de redução de perdas através de Times Internos de Melhoria.

Nesse Programa, são utilizados roteiros e ferramentas específicos para cada tipo de projeto de melhoria, sempre com o objetivo de potencializar as ações para a eliminação de perdas, considerando-se como perda todo o processo que possa ser melhorado.

O Programa Superar fornece ferramentas para melhoria contínua dos processos como a disseminação da gestão autônoma e grupos internos de manutenção planejada. Os controles são realizados através de check-lists, auditorias, programação de tarefas e registros de execução através do software SAP.

Para desenvolver suas atividades, a metodologia TPM é suportada por “pilares”, que são responsáveis pelo andamento de todas as ações desenvolvidas, conforme o tipo de atividade em que se enquadra, através de equipes multidisciplinares e multifuncionais com atuação matricial na organização.

Na Klabin, cada pilar é composto por um líder, vice-líder e uma série de especialistas (colaboradores), todos com sólidos conhecimentos sobre o tipo de atividade que o pilar em questão desenvolverá ou que já trabalham em atividades afins dentro da empresa.

Os pilares implantados na Klabin seguem o roteiro específico da metodologia WCM, e tem como principais atribuições:

- a. Criar sistemas de gestão com objetivo de evidenciar as perdas;
- b. Lançar, treinar, acompanhar e encerrar TIMs. – Times Internos de Melhorias;
- c. Acompanhar KPIs (indicadores-chave) da organização e traçar plano de ação para o atingimento das metas.

A partir da consolidação do Programa Superar como principal difusor do TPM na empresa, iniciou-se uma fase de capacitação intensa dos gerentes, com a realização de cursos, palestras e treinamentos, além da busca de experiências para iniciar o programa.

Para conhecer e aplicar a metodologia World Class Operations Management - WCOM, a empresa decidiu formar 12 especialistas em “Melhoria Contínua”.

A especialização foi realizada através do curso Process Kaizen Engineer - PKE, nos seguintes módulos: 1) Manutenção, 2) Qualidade, 3) Engenharia Industrial e 4) Gestão da Operação.

Devido à gestão estratégica da organização, os 8 pilares tradicionais da metodologia sofreram desdobramentos necessários para manter o foco nas atividades, bem como a sinergia com as áreas e colaboradores envolvidos no processo. Um exemplo significativo é o Pilar de Saúde ocupacional, segurança e meio ambiente que era único, passando a ser três.

Desta forma, o TPM possui no total oito pilares, mas a Klabin para adaptar a metodologia à sua realidade implantou treze pilares. Conforme a adaptação da metodologia à realidade da Klabin, no mês de agosto de 2002, introduziu-se os Pilares (Figura 05).

FIGURA 05 – OS TREZE PILARES DO PROGRAMA SUPERAR - KLABIN MONTE ALEGRE



FONTE:

Os Pilares implantados possuem sua missão e seus objetivos alinhados com as diretrizes do Programa Superar. A escolha dos componentes dos Pilares está associada ao nível de inter-relação do Pilar com o processo produtivo da empresa.

O sistema de gestão da empresa, baseado no TPM, através dos pilares definem e acompanham os Indicadores-chave de Performance. Mensalmente os gestores se reúnem para avaliar os resultados e definir as ações necessárias para correção.

Segundo o JIPM, os resultados obtidos por intermédio da implantação do TPM devem ser medidos por meio de indicadores que caracterizem a evolução da organização por meio das dimensões:

P (Produtividade), Q (Qualidade), C (Custo), D (Entrega), S (Segurança) e M (Moral).

Estes indicadores são tratados pela avaliação mensal, onde se identificam os pontos críticos que não estão atingindo a meta. Através do desdobramento do KPI, é possível identificar as principais perdas e, depois, a análise é feita para definição do Plano de Ação, aplicando as ferramentas de melhoria contínua (Diagrama de Pareto, Brainstorming, Priorização 9/3/1, Diagrama de Causa e Efeito, 5W2H), para correção dos desvios identificados.

Como forma de combater as perdas, de acordo com o sistema de gestão adotado, são lançados Times Internos de Melhoria para identificar e eliminar a causa raiz de cada uma das perdas.

A partir do Plano de Ação são lançados através dos Pilares, Times Internos de Melhorias – TIMs, que são equipes com, no máximo, seis pessoas para atuar na resolução ou minimização do problema identificado, as quais são treinadas na metodologia para se utilizarem de Roteiro Específico.

Em 2008, fruto deste sistema de melhoria contínua, a Klabin recebe o prêmio “Award for Excellence in Consistent TPM Commitment”, concedido pelo JIPM (Japan Institute of Plant Maintenance – Instituto Japonês de Manutenção de Plantas) que confere este título à empresas que possuem nível mundial de excelência em processos e produtos.

3.4. PROGRAMA KLABIN SUPERAR – RESULTADOS

Desde o início das atividades, o Programa Klabin Superar conseguiu envolver mais de 1.400 colaboradores da indústria, com trabalhos em times internos e programas de formação. Desses, podemos elencar:

- TIMs Convencionais: 307
- TIMs de Curta Duração: 89
- Grupos de Investigação: 118
- TIMs Fora de Onda: 5
- PKEs: 48

Na 13ª onda de TIMs que teve encerramento em 2011, 20 trabalhos foram finalizados com sucesso, tendo em média R\$ 3 milhões como retorno financeiro a organização. Esses trabalhos foram conduzidos pelos pilares, times e tutores, e com a soma de valores e ajuda mútua conseguiram mudar e adaptar sistemas fabris para a melhoria da gestão e valorização do colaborador.

Os pilares possuem função vital junto aos valores da melhoria contínua. Desta forma, os ganhos, manutenção de padrões e acompanhamento de indicadores, traduzem o Programa Superar como sistema de gestão, com ferramentas para a melhoria contínua dos processos fabris e espaços administrativos.

Desta forma, podemos elencar 4 pilares de melhoria contínua que trouxeram qualidade e ganhos à empresa através do retorno de suas ações. São eles: TPM Office, Gestão Autônoma, Meio Ambiente e manutenção planejada.

3.4.1 PILAR TPM OFFICE

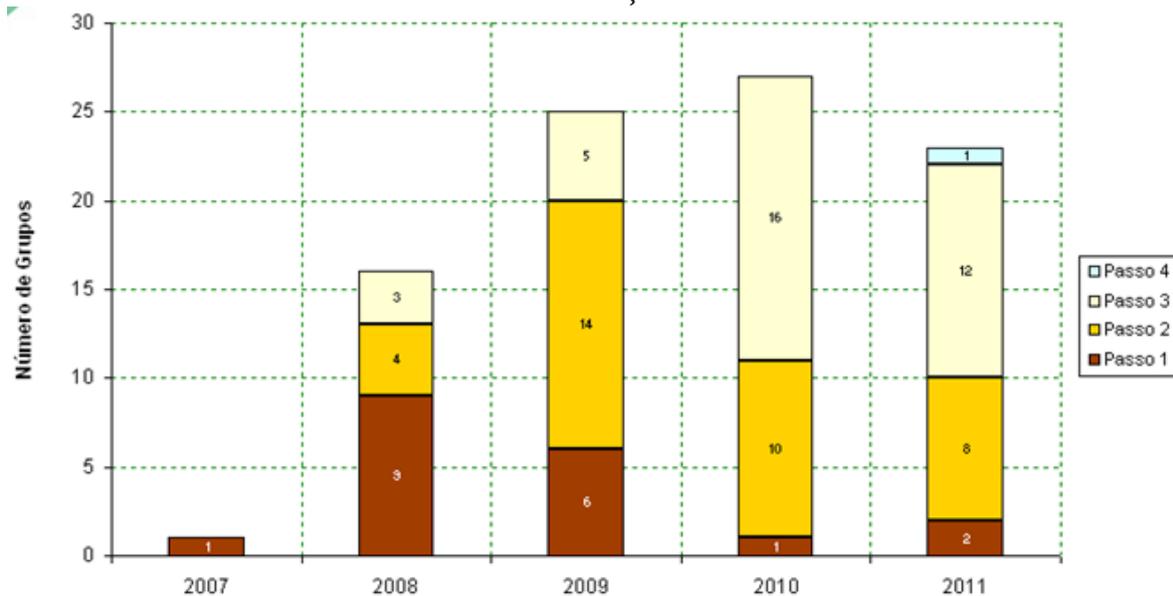
O Pilar TPM Office iniciou suas atividades em novembro de 2003, e foi criado e idealizado visando aumentar a produtividade, criar ambientes limpos, organizados e agradáveis; simplificar, padronizar e agilizar processos administrativos; e reduzir desperdícios de tempo e custos.

Como estratégia do pilar frente aos seus objetivos, surgiram os Grupos Internos de Gestão Administrativa - GIGAs, que são grupos criados pelo Pilar de TPM Office que envolvem todos os funcionários da área administrativa, ou seja, escritórios ou arquivos em que são lançados.

O objetivo do GIGA é Implementar o roteiro de TPM Office; manter os ganhos conquistados pelos TIMs e elevar o escritório ao nível de zero perda através da adoção de padrões e racionalização dos processos administrativos. Para controle e motivação dentre as áreas, os GIGAs são identificados por numero e posição numa espécie de ranking. Cada degrau do roteiro é chamado de “passo” o topo do GIGA é o passo 6, ou seja, a melhor área administrativa da organização. O pilar fornece um de seus membros para ser o tutor do GIGA lançado. Esse tutor realiza os treinamentos básicos (passos do roteiro) e auxilio na metodologia TPM.

Atualmente o pilar TPM Office possui 27 GIGAs administrativos em andamento, alguns foram criados em 2011 e estão no passo 1; 50% encontram-se no passo 3 e 1 está no passo 4, sendo o GIGA modelo de gestão na unidade. (Figura 06).

FIGURA 06 – EVOLUÇÃO DOS GIGAS



FONTE:

3.4.2 PILAR GESTÃO AUTÔNOMA

O Pilar Gestão Autônoma nos processos tem como missão promover uma mudança cultural, com visão para melhoria contínua, maximizando a relação entre processos, pessoas e equipamentos, fornecendo suporte e capacitação.

Tem como objetivo desenvolver a autonomia na equipe de operadores, através de capacitação e envolvimento, visando promover o engrandecimento humano e a melhoria nos equipamentos.

Os GIGAs operacionais são os grupos criados pelo Pilar de Gestão Autônoma que envolvem todos os funcionários da área em que são lançados. Os mesmos são criados com a finalidade de garantir a manutenção dos ganhos conquistados pelos TIMs, e elevar o equipamento ao nível de zero perda, através da autonomia dos operadores.

É o envolvimento do pessoal de produção na gestão das máquinas, através de controles diários, da lubrificação, da imediata identificação das anomalias, da substituição de peças ou pequenos reparos.

3.4.3 PILAR MEIO AMBIENTE

O Pilar Meio Ambiente tem como missão, através do Programa Superar, evitar, prevenir e minimizar os impactos ambientais relacionados ao processo produtivo, utilizando a conscientização e treinamento das pessoas, atendendo aos requisitos legais e promovendo a melhoria contínua dos processos.

Quando o pilar aborda a questão de análise de dados e identificação das prioridades, o mesmo visa amostrar os pontos de controle quanto a aspectos e impactos ambientais; via de regra os impactos significativos das atividades operacionais ao meio ambiente. Esta sistemática ganhou força com o pilar para a manutenção de gestão da ISO 14001, onde é requisito a identificação e monitoramento de aspectos e impactos; para tanto, foi criada a planilha AIA para este controle. (Figura 07).

FIGURA 07 – MODELO DE CONTROLE PLANILHA AIA

The image shows a screenshot of the Klabin AIA Control Dashboard. At the top left is the Klabin logo. The main title is 'IDENTIFICAÇÃO DE ASPECTOS E AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS'. Below this, there are several tabs: 'IDENTIFICAÇÃO', 'CLASSIFICAÇÃO', 'AVALIAÇÃO', and 'DESEMPENHO'. The 'IDENTIFICAÇÃO' tab is active, showing a table with columns for 'ÁREA', 'ASPECTO', 'IMPACTO', 'NÍVEL DE RISCO', 'CLASSIFICAÇÃO', 'IMPACTO AMBIENTAL', 'IMPACTO SOCIAL', 'IMPACTO ECONÔMICO', 'IMPACTO LEGAL', and 'IMPACTO AMBIENTAL'. The table contains two rows of data, both with a 'Significativo' status in a red box. The 'DESEMPENHO' tab is also visible, with sub-tabs for 'PROCESSOS DE CONTROLE', 'INSTALAÇÕES DE CONTROLE', and 'MONITORAMENTO DE RISCO'.

FONTE:

E como forma de estratificação e monitoramento dos processos e suas interações com a área ambiental, a organização criou uma sistemática para controle de dados e acompanhamento dos indicadores. A partir deste controle, o pilar associou seus objetivos e metas dentro da estrutura TPM e também junto aos requisitos legais e requisitos da ISO 14001, criando um sistema de indicadores ambientais que fica disponível na intranet aos colaboradores.

O “Deployment” é a fase onde o pilar define quais serão seus métodos de trabalho, a partir do KPI geral da empresa. O KPI da gestão ambiental é monitorado pelo índice ambiental fabril, sendo que este possui 6 indicadores, os quais são desdobrados, ou seja, estratificados para o monitoramento eficaz e ações corretivas.

3.4.4 PILAR MANUTENÇÃO PLANEJADA

O Pilar Manutenção planejada - MP tem como premissas básicas de atuação nas questões de: Disponibilidade, Confiabilidade, Custos, Pessoas e Melhoria Sistemática.

Conforme roteiro específico do pilar, o mesmo tem como função melhorar os processos de manutenção na empresa, visando a eficiência e disponibilidade dos equipamentos e habilitação dos grupos de mantenedores, que por sua vez compõem os GIMPs – Grupos internos de manutenção planejada.

O roteiro do pilar tem a função de avaliar os equipamentos e prover um diagnóstico da situação atual. Para tanto, o pilar desenvolveu a sistemática de classificação ABC aos equipamentos que compõem as plantas operacionais da empresa.

QUADRO 01 – CLASSIFICAÇÃO ABC EM MÁQUINAS DE PRODUÇÃO.

Tipo	Classificação ABC	
Máquinas A	11	16%
Máquinas B	33	48%
Máquinas C	25	36%
Total	69	100%

FONTE:

Sendo necessário instituir um sistema de gestão das informações, nesta etapa, a Klabin criou o sistema gerencial de fichas de quebras, denominado de SCF (Sistema de controle de Fichas).

FIGURA 08 – TELA DO SISTEMA DE FICHAS SCF

FONTE:

4. CONCLUSÃO

As organizações estão em busca constante de diretrizes que possam agregar valor aos seus produtos e processos. Com a Klabin não é diferente, visto que a mesma possui longo histórico de melhorias constantes, como é possível observar no sistema de gestão focado em certificação pela qualidade e outros fatores ligados a indústria para torná-la competitiva e estratégica perante o mercado.

As ações da implementação do Programa de Melhoria Contínua, através do Programa Klabin Superar, figura-se como inovador dentro das premissas organizacionais com base nos pilares da metodologia TPM. A implantação do programa trouxe ganhos e velocidade em ações internas, bem como o comprometimento e a valorização das pessoas que compõem a organização, permeando deste o espaço administrativo até à operação.

Desta forma, a Klabin esta estruturada e alinhada aos princípios da melhoria contínua e aos processos de gestão autônoma. Junto aos resultados amostrados, foi possível evidenciar os ganhos dos times internos de melhorias e também a participação ativa das ações que os pilares de TPM Office, Meio Ambiente, Gestão Autônoma e Manutenção Planejada possuem junto às áreas da fábrica. Ações que podem ser observadas no estabelecimento de padrões, treinamentos, qualidade nos processos, manutenção alinhada à produção e o valor ambiental.

O Programa Klabin Superar, atrelado aos GIGAs, GIMPs e TIMs, resulta-se em um caso de sucesso através do histórico da organização junto a filosofia e cultura de um programa de melhoria contínua baseado na metodologia TPM.

REFERÊNCIAS

BARROS, A.J.S; LEHFELD, N.A.S. Fundamentos de Metodologia Científica. 2ªed. São Paulo: Makro, 2000.

LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. A. Metodologia Científica. 3ªed. São Paulo: Atlas, 2000.

VERGARA, S.C. Projetos e Relatórios de Pesquisa em Administração. 4º ed. São Paulo: Atlas, 2003.

ANÁLISE DE CONHECIMENTO PRÉVIO SOBRE PLANO DE ABANDONO NO COLÉGIO ESTADUAL WOLFF KLABIN DE TELÊMACO BORBA-PR

Michel de Angelis Nunes¹ ; Janaina Ferreira Quintiliano²

Área de Concentração: Engenharia Civil

Grupo de Trabalho: Planejamento e controle em obras de engenharia

RESUMO

A Secretaria de Educação do Estado do Paraná (SEED-PR) está implantando nas escolas um plano de evacuação de emergência com a finalidade de manter a comunidade escolar orientada das ações a serem tomadas perante um incêndio. Mediante a questionário, coletamos as informações prévias da comunidade escolar sobre evacuação de emergência no Colégio Wolff Klabin da Cidade de Telêmaco Borba- PR. Após a coleta dos dados, observamos a real carência de informações sobre evacuação de emergência. Isso demonstra que existe uma grande necessidade de implantação do programa proposto pela SEED-PR.

Palavras-chave: Abandono, Emergência, Incêndio.

ABSTRACT

The Department of Education of the State of Paraná (SEED-PR) in schools is implementing a plan for emergency evacuation in order to keep the school community oriented actions to be taken before a fire. Through the questionnaire, collect the prior information of the school community about emergency evacuation Wolff Klabin at the College of the City of Telemaco Borba- PR. After collecting the data we observe the real lack of information about emergency evacuation. This demonstrates that there is a great need for implementation of the program proposed by SEED-PR.

Keywords: Abandonment, Emergency, Fire.

1 Graduado em Engenharia Química pela Faculdade de Telêmaco Borba – e-mail: micheldeangelis@gmail.com.

2 Mestranda em Engenharia Sanitária e ambiental pela UEPG- e-mail: janainaquintiliano@hotmail.com.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com segurança em espaços públicos tem aumentado na última década devido a fatores humanitários e também políticos. Se tratando de segurança em escolas a preocupação é ainda maior.

Atendendo a isso, a instrução normativa nº 024/2012, assinada em 21 de dezembro de 2012 pela Superintendência da Educação do Paraná, legaliza a implementação em todas as escolas do estado um plano de abandono, o qual intitula-se BRIGADAS ESCOLARES – DEFESA CIVIL NA ESCOLA - MANUAL DE PROCEDIMENTOS DO PLANO DE ABANDONO-2012; tal manual iniciou sua implementação no ano de 2013 nas escolas do estado.

O plano composto por ações de treinamentos em casos de sinistros de incêndio deverá assegurar uma efetiva evacuação de todos os que estiverem no ambiente escolar em caso de um evento real.

Em virtude de este plano estar sendo implantado nas escolas, questionamentos sobre conhecimentos prévios de abandono por parte de alunos e docentes podem ser feitos com a pretensão de identificar o grau de conhecimento dos mesmos sobre esse assunto.

A comunidade escolar está preparada para abandonar com segurança um local de risco se não receber um treinamento padronizado e legalizado? Para responder esta questão, recorreremos a uma pesquisa realizada com alunos e professores de uma escola do estado, objetivando a partir dos resultados confirmar a necessidade da implementação do programa proposto pela Secretaria da Educação do Estado do Paraná- SEED/PR.

2. METODOLOGIA

Realizou-se um levantamento com alunos e professores do Colégio Estadual Wolff Klabin na Cidade de Telêmaco Borba- PR com o objetivo de confirmar a necessidade de implementação de um plano de abandono padrão. O Colégio Wolff Klabin está inserido no Núcleo Regional de Telêmaco Borba e atende a comunidade com o Ensino Fundamental II, Médio e Técnico profissionalizante. Sua estrutura é composta por 22 salas de aula, salas de coordenações, direção e secretaria, além de duas quadras poliesportivas, estacionamento e pátio. Devido ao colégio possuir turmas em todos os períodos, a observação foi realizada levando-se em conta a idade dos alunos separada em dois grupos: alunos entre 11 a 14 anos; alunos entre 15 a 21 anos.

O percentual de alunos que participaram da pesquisa está entre 30% do total do colégio, resultando em 200 alunos, além de 14 professores. Foi utilizado um questionário de quatro questões de respostas pré-definidas, onde foram aceitos apenas os que estavam completamente e corretamente preenchidos. A partir das respostas coletadas, as interpretações foram feitas por meio de gráficos de coluna, os quais facilitam a compreensão dos diferentes aspectos observados.

3. DESENVOLVIMENTO

Durante anos a preocupação da Defesa Civil em escolas no que tange a evacuação de emergência não era uma realidade no Paraná. Atualmente tal preocupação passou a ser uma das prioridades a serem desenvolvidas, o objetivo para o desenvolvimento e implantação da brigada

escolar seria treinar a comunidade escolar a como agir em um sinistro com fogo. Neste cenário cabe o questionamento: a comunidade escolar estaria preparada para agir perante um incêndio sem o treinamento que será implantado?

O êxito de qualquer atividade pública ou privada é diretamente proporcional ao fato de se proteger a sua peça fundamental (o homem) contra riscos à sua integridade física que possam decorrer do seu trabalho ou das condições em que este é realizado.

O comportamento de pânico dos seres humanos em situações de incêndio pode ser compreendido como uma tentativa de ação numa situação complexa, da qual normalmente há pouca informação disponível. Em vista disso, alguns autores entenderam que a reação de uma pessoa nesta situação está diretamente relacionada com sua experiência prévia, educação, capacidade de percepção, avaliação correta da realidade, suas características físicas e com as ações dos demais integrantes do grupo.

Um adolescente ou uma criança numa situação de incêndio terá dificuldades de perceber a gravidade da situação e de reagir, conforme os procedimentos, existindo uma grande possibilidade de não fazê-lo da forma mais indicada. A criança não tem experiência, não é treinada para reagir adequadamente em caso de incêndios, nem tem condições de perceber a gravidade do evento e avaliar corretamente os riscos mesmo em situações corriqueiras. Nunca ouviram falar sobre triângulo do fogo, temperaturas, métodos de extinção, plano de emergência, abandono de área etc. Existem limitações nas características físicas dos jovens, já que nós conhecemos a dificuldade em manusear um aparelho extintor tradicional ou abrir a válvula de um sistema sob comando.

Surgem então alguns questionamentos:

- Do ponto de vista de segurança contra incêndio, nossas escolas são seguras?
- Existem planos de emergência nas escolas?
- Os funcionários são adequadamente treinados?
- Treinamentos periódicos de retirada de emergência são realizados?

Uma edificação segura contra incêndio pode ser definida como aquela em que há uma baixa probabilidade de início de incêndio e para qual, em caso de incêndio, há uma alta probabilidade de que todos os seus ocupantes irão sobreviver. O projeto arquitetônico deve ser otimizado, sem obstáculos nas saídas de emergência, os elementos estruturais e arquitetônicos devem impedir a propagação da chama em caso de incêndio, e o layout do ambiente de trabalho facilitar o deslocamento das pessoas. Como resultado, há uma alta probabilidade de sobrevivência dos ocupantes. (FITZGERAL, 2004, apud SILVIA, 2006, p.12).

Na sua grande maioria, os projetos de sistemas de prevenção e combate a incêndios visam atender exclusivamente aos códigos e normas pertinentes existentes. Não existe também a preocupação dos gestores sobre a manutenção dos sistemas e de treinamento de pessoal. É necessário rever o conceito na elaboração desses sistemas e modificar o olhar dos gestores públicos para adequá-los aos desafios atuais, considerando as escolas da educação básica, inclusive com a presença de crianças com necessidades especiais.

Sendo o espaço escolar um local de grande movimentação de pessoas sujeitas a qualquer tipo de acidente, orientações de segurança são necessárias para evitá-los.

A população adulta só adquire hábitos preventivos após terem vivenciado uma situação de crise ou por força de uma legislação pertinente. Por isso optamos em trabalhar no ambiente escolar, onde se espera mitigar os impactos, promovendo mudanças de comportamento, visto

que crianças e adolescentes são mais receptíveis e menos resistentes a uma transformação cultural e potencialmente capazes de influenciar pessoas, atuando como multiplicadores das medidas preventivas. [1]

Deste modo, a aplicação de um plano de evacuação nas instituições escolares torna-se indispensável e motivador para a implantação de um sistema de segurança em locais com grande número de pessoas.

3.1. PLANO DE EVACUAÇÃO DE EMERGÊNCIA

Uma situação de emergência é uma situação não esperada, resultando em ameaças efetivas à comunidade escolar, frequentemente resulta em prejuízos que serão mais elevados se não forem tomadas as medidas de contenção necessárias para minimizar as consequências. Essas emergências podem ter causas naturais ou podem ser causadas pelo homem e podem ter repercussões graves, quer em termos físicos, quer em termos ambientais, isso para não falar em termos econômicos.

Um Plano de Ação de Emergência deve considerar quais são as pessoas designadas para tomar as ações necessárias, de forma a assegurar a segurança das pessoas em relação fogo ou de qualquer outro acidente que venha a acontecer. Deve-se estabelecer em conjunto um Plano de Ação de Emergência que detalhe com rigor todos os tipos de riscos específicos, associados a uma atividade ou empresa, e isso não é muito difícil. Pode mesmo ser um benefício incluir todos os colaboradores na sua elaboração. As explicitações dos objetivos e das medidas de proteção podem conduzir à salvaguarda de vidas e bens no caso de uma emergência e pode constituir o primeiro passo para um diagnóstico dos perigos inerentes.

O Plano Evacuação de Emergências deve tratar e abordar todas as potenciais situações que poderão ocorrer no seu local de trabalho. Ele deve ser moldado para a sua empresa e deve incluir toda a informação sobre todas as potenciais fontes, eventuais causadoras de emergências. O desenvolvimento de um plano de ações significa que você deve fazer uma abordagem rigorosa para determinar se existe algum tipo de risco físico ou químico, que possa ser considerado especialmente perigoso, no seu local de trabalho e que possa causar uma emergência. Se acontecer de haver mais de um local de trabalho, ou mais do que uma instalação, então deverá existir um plano para cada uma dessas instalações.

Nos últimos anos houve um significativo incremento no número de registro de desastres, evidenciando uma relação com o aumento da população, ocupação desordenada, adensamento das construções, impermeabilização do solo e a urbanização e industrialização. Como vários dos fatores citados pelos autores são intrínsecos à existência humana, coube à comunidade científica internacional a busca por soluções e respostas que possam significar a redução dos riscos e dos impactos relacionados aos desastres. [2]

Este tema instiga toda sociedade internacional há muitos anos. A Defesa Civil não é um tema recente, nem tão pouco tem suas raízes neste século. Seu princípio remonta aos primeiros agrupamentos humanos, que proporcionou a convivência em grupos socialmente organizados, [3].

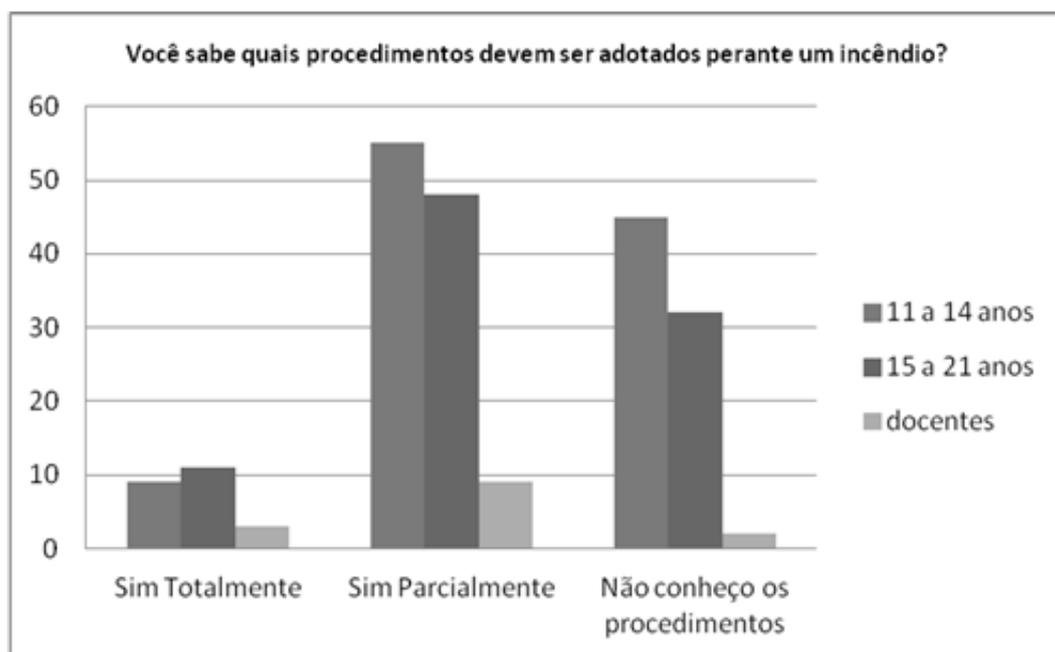
Com a inserção da temática de Defesa Civil na Escola, desenvolvem-se princípios que proporcionam uma nova construção de valores e capacidades fundamentais para a reflexão e transformação gradual da realidade das comunidades locais. [5]

Deste modo, a aplicação de um plano de abandono nas instituições escolares torna-se indispensável e motivador para a implantação de um sistema de segurança em locais com grande número de pessoas.

Observa-se, na Figura 1, que de modo geral os entrevistados sabem alguns procedimentos a serem tomados perante um incêndio, porém tais conhecimentos não ajudariam em um evento real, uma vez que os que não sabem qualquer informação sobre o assunto poderiam atrapalhar no processo de evacuação ou até mesmo tornarem-se vítimas por não saberem como agir. Nota-se que os alunos entre 11 e 14 anos foram a maioria em responder que sabem parcialmente o que fazer, tal resposta pode ser justificada pelas orientações superficiais que esses alunos têm nos anos do Ensino Fundamental I; e da mesma forma analisando as respostas dos docentes que participaram da pesquisa, muitos deles já passaram por algumas orientações em algum momento de sua vida profissional ou em algum momento específico que abordava o assunto.

Mesmo sabendo de algumas ações, a preocupação perante uma necessidade de evacuação de emergência cresce na análise dos resultados do questionamento sobre saídas de emergência, onde nenhum professor consegue identificar tais saídas no ambiente escolar. Entre os alunos, a média dos que disseram não conhecer saídas emergenciais também foram altas. Com este resultado imagina-se que diante de uma situação real, sem informações prévias, muitas pessoas não saberiam para onde deveriam sair, conforme vemos na Figura 2.

FIGURA 1- ANÁLISE DO CONHECIMENTO DOS PROCEDIMENTOS



FONTE: OS AUTORES

FIGURA 2- ANÁLISE DO CONHECIMENTO DE SAÍDAS DE EMERGÊNCIA



FONTE: OS AUTORES

Um ponto positivo encontrado na pesquisa que será de grande valia para a implementação da brigada escolar foi o diagnóstico de que grande parte da comunidade escolar sabe onde ficam os extintores no ambiente escolar, como vemos na figura 3. Por mais que alunos e professores não saibam como usá-los, o simples fato de saberem onde estão já ajuda no treinamento da SEED-PR, que prevê noções de utilização destes equipamentos.

Quando questionados sobre um possível evento de incêndio, os docentes concluem que seria impossível não existir estragos no ambiente, já entre os alunos existe um pequeno grupo que acha possível haver vítimas sem o estrago do espaço. A maior parte dos entrevistados acredita que em uma real situação, sem as orientações que estão sendo propostas pela SEED-PR, haveria vítimas; isso mostra que a preocupação de um evento real acontecer culminaria em possíveis tragédias, visto que podemos considerar tragédia também o fato de um aluno perder o ambiente escolar, além de queimaduras e mortes de pessoas que possam acontecer sem previsões.

FIGURA 3- ANÁLISE DO CONHECIMENTO DE LOCALIZAÇÃO DE EXTINTORES



FONTE: OS AUTORES

FIGURA 4- ANÁLISE DE EXPECTATIVA DE EVENTO



FONTE: OS AUTORES

4. CONCLUSÃO

Uma vez evidenciada a carência de informações perante uma situação de sinistro com fogo pelos membros da comunidade escolar, fica evidente também a necessidade da implantação de um plano de evacuação de emergência para que, diante de um real evento, os danos, perdas e, principalmente as vidas possam ser preservadas. A partir deste trabalho observa-se que há um desconhecimento das ações a serem tomadas em caso de incêndio, e diante disso o Estado do Paraná foi bem-sucedido em planejar, elaborar e efetuar de acordo com a legislação vigente um plano padronizado de evacuação. Tal plano será de grande valia para a conscientização da população em relação à segurança pública.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Colégio Estadual Wolff Klabin por ter colaborado com o estudo desenvolvido, ao ceder o espaço de observação e permitir a pesquisa com os alunos.

REFERÊNCIAS

- [1] PARANÁ (Estado). Coordenadoria Estadual da Defesa Civil. **Brigadas Escolares - Defesa Civil na Escola**: manual de procedimentos do plano de abandono. Paraná, 2012. 7 p. Disponível em: <<http://www.defesacivil.pr.gov.br/arquivos/File/PLANOS/ManualPlanodeAbandono.pdf>>. Acesso em: 13 jul. 2013.
- [2] KOBAYAMA, M. et al. **Prevenção de Desastres Naturais**: conceitos básicos. Florianópolis: Ed. Organic Trading, 2006. 109p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/mudancasclimaticas/proclima/file/publicacoes/adaptacao/portugues/prevencaodedesastresnaturaisconceitosbasicos.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2013.
- [3] BRAUN, Armin Augusto. **A Análise do trabalho voluntariado no Sistema Nacional de Defesa Civil**. 2006, 27f. Monografia (Curso de Especialização em Planejamento e Gestão em Defesa Civil) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006. Disponível em: <[http://www.ceped.ufsc.br/biblioteca/trabalho_sademicos](http://www.ceped.ufsc.br/biblioteca/trabalho_sacademicos)>. Acessado em: 11 nov. 2013.
- [4] **Como Elaborar Um Plano de Emergência e Evacuação**. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/13015594/Como-Elaborar-Um-Plano-de-Emergencia-e-Evacuacao>>. Acesso em: 13 jul. 2013.
- [5] LIMA, João Nilo de Abreu. **Defesa civil na escola**. Brasília: Secretaria Nacional de Defesa Civil, 2006. 233 p. Disponível em: <http://www.crpssp.org.br/portal/comunicacao/diversos/mini_cd_oficinas/pdfs/Defesa-Civil-Na-Escola.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2012.