

Índice

- 22** **Estudo numérico de um módulo de separação do tipo duplo tubo munido de uma membrana cerâmica.**
Numerical study of the separation module of the double tube type equipped with a ceramic membrane.
- 30** **Caule de aguapé (*eichhornia crassipes*) in natura e modificado como adsorvente do corante têxtil azul remazol.**
*Stem water hyacinth (*eichhornia crassipes*) in natura and modified as adsorbent of textile dye blue remazol.*
- 41** **A Consolidação da Engenharia Química na Escola Nacional de Química no Cenário Nacional (1953-1968).**
The Consolidation of the Chemical Engineering Course at the National School of Chemistry on the Brazilian Scene (1953-1968).
- 56** **Estudo da atividade celulolítica de uma linhagem de levedura isolada de fruto do cerrado brasileiro.**
Study of cellulotic activity by one strain of yeast isolated from Brazilian cerrado fruit.
- 63** **Aumento da eficiência da produção de piche pelo monitoramento da fração ácida do alcatrão de hulha.**
Increasing the efficiency of production by tar acid fraction monitoring of the coal tar.
- 71** **Degradação de compostos fenólicos com peróxido de hidrogênio catalisada pela enzima peroxidase extraído fruto de buriti (*Mauritia flexuosa L. f*).**
*Degradation of phenolic compounds with hydrogen peroxide catalyzed by peroxidase extracted the fruit buriti (*Mauritia flexuosa L. f*)*

Estudo numérico de um módulo de separação do tipo duplo tubo munido de uma membrana cerâmica

Numerical study of the separation module of the double tube type equipped with a ceramic membrane.

¹*Helton G. Alves, ¹Wanessa R. G. dos Santos, ¹Josedite S. de Souza, ¹Adriana B. da Costa, ²Antonio G. B. de Lima, ¹Severino R. de Farias Neto

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química.
²Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Mecânica.
*helton.02@hotmail.com

Submetido em 05/09/2015; Versão revisada em 17/12/2015; Aceito em 13/01/2016

RESUMO

Na indústria petroquímica durante a prospecção do petróleo é comum à produção simultânea de óleo, gás, água e areia, entretanto, com o intuito de diminuir os custos de transporte e bombeamento, evitar corrosões e acúmulos de sedimentos nas tubulações e nos equipamentos, a mistura segue para uma Unidade de separação. Vários estudos têm sido realizados com o objetivo de desenvolver dispositivos capaz de realizar o tratamento de água produzida com maior eficiência de separação e viabilidade financeira. Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar numericamente o processo de separação água/óleo através de um dispositivo do tipo duplo tubo munido de uma membrana cerâmica com diferentes porosidades. As simulações foram realizadas utilizando o pacote comercial Ansys CFX 12.0[®]. Os resultados de perfis da fração volumétrica de óleo no espaço anular e na membrana em diferentes posições axiais ao longo do módulo de separação e a eficiência de separação são apresentados e analisados.

Palavras-Chave: Processo de Separação, Membranas Cerâmicas, Simulação.

Abstract

In the petrochemical industry during the oil prospecting is common the simultaneous production of oil, gas, water and sand, however, as the economic interest of the process is producing only hydrocarbons, in order to reduce transportation costs and pumping, prevent corrosion and accumulation of sediment in the pipes and equipment, the mixture goes to a separation unit. Several studies have been conducted in order to develop devices capable of performing the treatment of water produced with higher separation efficiency and financial viability. Thus, this paper aims to numerically evaluate the process of separating oil / water through a double type device tube fitted with a ceramic membrane with different porosities. The simulations were performed using commercial package ANSYS CFX 12.0[®]. The results of the oil volumetric fraction profile in the annular space and the membrane in different axial positions along the separation module and the separation efficiency are presented and analyzed.

Keywords: Separation Process, Membrane Ceramics, Simulation.

INTRODUÇÃO

Geralmente, na indústria petroquímica ocorre a produção simultânea de gás associado, óleo, água e impurezas (sais e sedimentos). A presença de gás associado no óleo deve ser removida por motivos de segurança por conter substâncias altamente corrosivas e inflamáveis. A água e as impurezas (salmoura) devem ser retiradas para diminuir além do custo de transporte e bombeamento, evitar corrosão nas tubulações e acúmulos de sedimentos nas tubulações e nos equipamentos (SILVEIRA, 200; MELO, 2007).

Os processos de separação de água/óleo incluem, de uma maneira geral, os métodos de decantação, coagulação/floculação, filtração, adsorção, centrifugação, ultracentrifugação, tratamentos térmicos, eletroquímicos entre outros. Porém, o processo com membranas é o que tem demonstrado a melhor relação custo/benefício e simplicidade de operação. A tecnologia com membranas tem sido intensamente investigada como técnica alternativa para a separação de emulsões estáveis de hidrocarbonetos, pois apresentam propriedades essenciais para filtração, tais como inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas contribuindo no processo de remoção de óleos em misturas com água (ROSA *et al.*, 2006; KIM e LEE, 2010; GOMES *et al.*, 2010; RAMAKRISHNAN e SHAILENDHRA, 2011).

Os processos de separação por membranas ocorrem, normalmente, sem que haja mudança de fase, economizando energia, e as propriedades das membranas podem ser ajustadas de acordo com a aplicação em questão (THOMAS *et al.*, 2001).

Durante o processo de separação as membranas dividem os componentes das suspensões baseando-se no tamanho, carga, forma e interações moleculares entre soluto e sua superfície. Nesses processos, uma corrente de alimentação é fracionada em duas, o concentrado, corrente que contém os contaminantes inicialmente

presentes na corrente de alimentação, e o permeado, fração de líquido que passou através da membrana.

Quanto ao tipo de escoamento nos processos de separação via membranas existem dois tipos de operações possíveis, são elas: Filtração convencional (dead end filtration) e Filtração do tipo tangencial ou fluxo cruzado (Cross flow).

Na filtração convencional, uma solução é pressionada de forma frontal contra a membrana, o fluxo do permeado atravessa a membrana e o soluto ou material em suspensão fica retido na interface membrana/ solução formando um acúmulo (torta) que aumenta com o tempo, fenômeno chamado polarização de concentração.

Na filtração com escoamento tangencial a solução escoar paralelamente à superfície da membrana e o permeado é transportado transversalmente à mesma, acarretando assim a minimização da polarização.

De acordo com Li (2007), a filtração convencional é apropriada apenas nos casos cujas concentrações de sólidos em suspensão sejam muito baixas, ao contrário da filtração com escoamento tangencial, pelo fato que as partículas que ficam depositadas na superfície da membrana durante o processo vão sendo varridas pelo próprio fluxo que passa perpendicularmente a superfície.

METODOLOGIA

Descrição do Problema

O domínio de estudo corresponde a um módulo do tipo duplo tubo, sendo o tubo externo o meio poroso (membrana cerâmica) de espessura de 3,5 cm, que funciona como barreira a passagem das gotículas de óleo e o tubo interno impermeável. O fluido é injetado tangencialmente por um duto retangular situado na base do módulo de separação de 2 cm² de área de seção transversal e, em seguida, passa pelo espaço anular entre os dois tubos do módulo de separação.

Na Figura 1 está representada a geometria do domínio de estudo e suas respectivas dimensões. Foi utilizado o ICFM CFD para criar o domínio de estudo a partir de criação de pontos, curvas e superfície que delimitam e compõem as dimensões do módulo. A malha estruturada foi confeccionada utilizando a estratégia de blocagem predefinida empregando elementos hexaédricos. Na Figura 2 encontra-se a malha utilizada para realizar as simulações, obtida após diferentes refinamentos foi obtida uma malha estruturada formada por 87403 elementos hexaédricos.

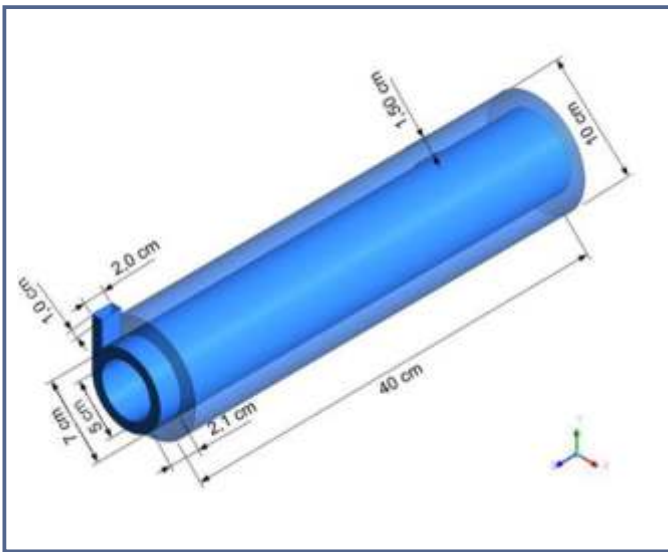


Figura 1 – Representação do módulo de separação munido com uma membrana cerâmica.

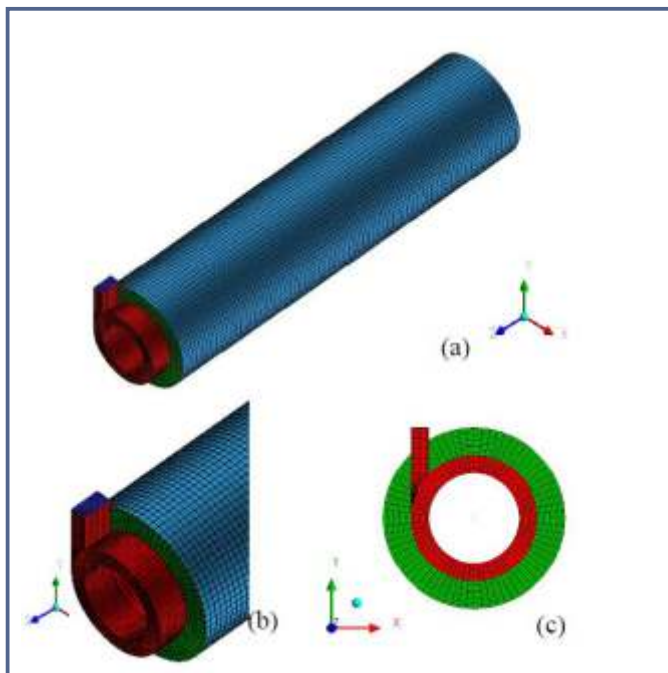


Figura 2 – Representação da malha numérica do módulo de separação em estudo (a), bem como os detalhes da entrada (b), (c).

Com o intuito de avaliar o comportamento dos perfis de fração volumétrica de óleo no espaço anular e na membrana, foram tomadas diferentes posições axiais como apresenta a Figura 3, posições longitudinais ao longo do módulo sobre o plano ZX.

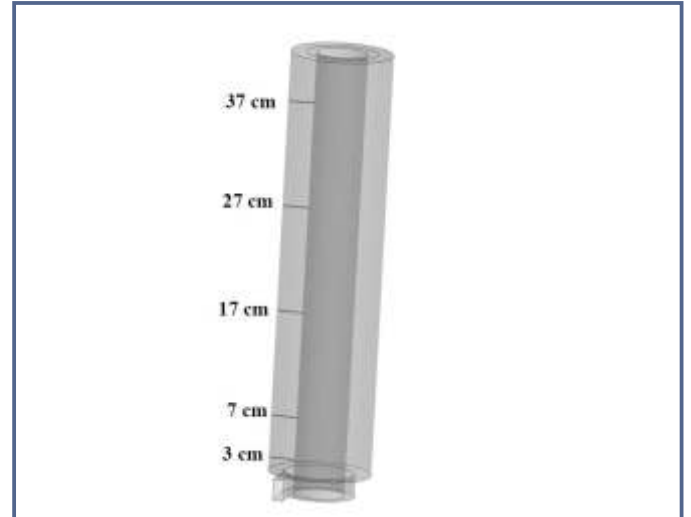


Figura 3 - Posições longitudinais no plano ZX ao longo do módulo de separação munido com uma membrana.

Modelagem matemática

O modelo matemático definido para descrever o processo de separação água/óleo com auxílio de um meio poroso é baseado na generalização das equações (Navier-Stokes) de conservação de massa e quantidade de movimento adotando a abordagem Euleriana-Euleriana, bem como o modelo de turbulência RNG $k-\epsilon$. Foram adotadas as seguintes considerações:

- ✓ Fluido Newtoniano incompressível e com propriedades físicas e químicas constantes;
- ✓ Regime permanente e escoamento isotérmico;
- ✓ A reação química, transferência de massa entre as fases e fonte de massas são desconsiderados;
- ✓ As forças interfaciais de arraste foram consideradas;
- ✓ As gotículas de óleo (0,010 mm de diâmetro) são consideradas esféricas e não deformam;

- ✓ O modelo matemático não prediz o fenômeno de retenção das partículas ou das moléculas em um meio poroso, contudo considera a dificuldade ou a resistência à passagem das fases (óleo e água) em meios porosos;
- ✓ Adotou-se o modelo de turbulência RNG k-ε.

Com base nessas considerações as equações de conservação da massa e momento linear podem ser escritas como:

Equação de conservação da massa

- Para o fluido

$$\tilde{N} \left(f_a r_a U_a \right) = 0 \quad (1)$$

onde, α representa a fase (água ou óleo), f , ρ e \vec{U}_a são respectivamente a fração volumétrica, densidade e o vetor velocidade (U, V e W).

- Para o meio poroso

$$\tilde{N} \left(f_a r_a K U_a \right) = 0 \quad (2)$$

onde t é o tempo, ϵ é a porosidade volumétrica e $K = [K^{ij}]$ é um tensor simétrico de segunda ordem, chamado de tensor permeabilidade.

• Equação de transferência de momento linear para as fases fluidas

$$\tilde{N} \left(\frac{\partial}{\partial t} r_a U_a + \nabla \cdot (f_a \rho_a U_a U_a) \right) = - f_a \tilde{N} p_a + \tilde{N} \left\{ f_a m_a \nabla \cdot \vec{U}_a + (\tilde{N} \vec{U}_a)^T \cdot \vec{U}_a \right\} S_{i_a}^M + \tilde{M}_a \quad (3)$$

onde p é a pressão, S_{a_a} representa o termo das forças externas que atuam sobre o sistema por unidade de volume, a_a descreve a força total por unidade de volume sobre a fase α devido à interação com a fase β definido por:

$$M_a = M_{ab}^p = \frac{C_D}{4d_p} f_b r_a |U_a - \vec{U}_b| \cdot (\vec{U}_a - \vec{U}_b) \quad (4)$$

onde d_p é o diâmetro da partícula e c_D é o coeficiente

de arraste, o qual foi assumido igual a 0,44.

• Equação de Transferência de momento linear para o meio poroso

A equação de conservação de momento linear para meios porosos é definida pela equação:

$$\tilde{N} \left(\frac{\partial}{\partial t} r_a U_a + \nabla \cdot (f_a \rho_a U_a U_a) \right) = - \tilde{N} p + \tilde{N} \left\{ f_a m_a \nabla \cdot \vec{U}_a + (\tilde{N} \vec{U}_a)^T \cdot \vec{U}_a \right\} S_i^M \quad (5)$$

onde m é a viscosidade efetiva definida pela equação (6) e S_i^M representa a fonte de quantidade de movimento linear dada pela equação (7):

$$m_s = m_a + m_t \quad (6)$$

onde m é a viscosidade dinâmica e m_a viscosidade turbulenta.

No ANSYS CFX 12.1 a fonte de quantidade de movimento linear é representada por:

$$S_i^M = - C^{R_1} U_i - C^{R_2} |U| U_i + S_i^{spec} \quad (7)$$

onde C^{R_1} é o coeficiente linear de resistência, C^{R_2} é o coeficiente de resistência quadrático, S_i^{spec} outras fontes de quantidade de movimento relacionadas com as espécies químicas presentes e U e U_i são velocidades superficiais.

$$- \frac{\nabla P}{\rho x_i} = \frac{m}{k} U_{\perp} + k_{loss} r |U| U_i \quad (8)$$

onde m é a viscosidade dinâmica, k_{loss} o coeficiente empírico de perda (no default do código comercial ANSYS CFX, $k_{loss} = 0$) e $\frac{m}{k}$ não pode ser zero.

Condições de contorno

Para complementar a modelagem matemática foram previamente definidas algumas condições de contorno que podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas da membrana e dos fluidos		
Fronteira	Tipo	Condição de contorno
Filtrado	Outlet	$P = 99000 \text{ Pa};$ $\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0$
Parede interna da membrana	Wall	$U_x = U_y = U_z = 0$
Paredes do dispositivo	Wall	$U_x = U_y = U_z = 0$
Saída	Outlet	$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0$

As propriedades da água e do óleo, bem como do meio poroso são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas da membrana e dos fluidos		
	Propriedade	Valor
Água	Densidade (kg/m ³)	997,700
	Viscosidade (Pa/s)	8,889x10 ⁻⁴
Óleo	Densidade (kg/m ³)	0,917
	Viscosidade (Pa/s)	0,985
Membrana cerâmica	Porosidade	0,4403
	Permeabilidade	2,29x10 ⁻¹⁰

A eficiência do módulo de separação munido com a membrana foi avaliada pela Equação 9, a mesma foi utilizada por Husveg et al. (2007) e Luna (2014).

$$\%E = \frac{w_p}{w_A} \times 100 \quad (9)$$

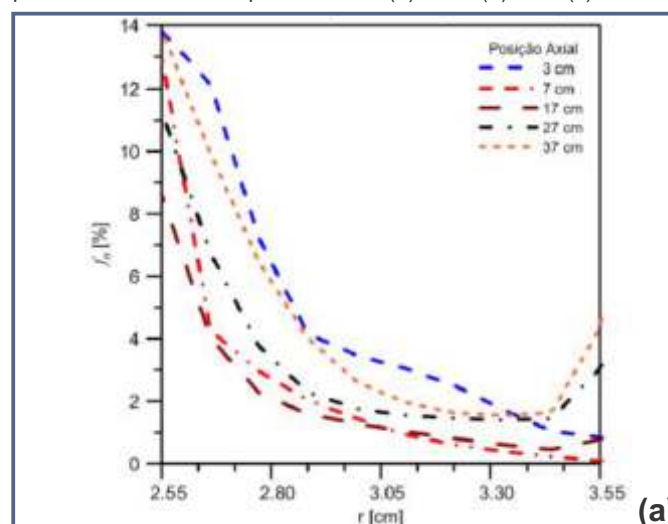
onde %E é a eficiência de separação em termos de porcentagem, w_p é o fluxo mássico de óleo na corrente do permeado e w_A é o fluxo mássico de óleo na corrente da alimentação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 apresenta o perfil da fração volumétrica de óleo no espaço anular em diferentes posições axiais com o meio poroso com diferentes porosidades, 0,35, 0,40 e 0,44, respectivamente. Pode-se observar que nas três situações a), b) e c) a medida que se distancia da entrada tangencial há uma redução da concentração de óleo (fração volumétrica de óleo), comportamento semelhante ao que foi obtido por Costa (2014) e Vieira (2012), por outro lado há um aumento da fração de óleo na superfície da membrana na posição radial 3,55cm.

Para as situações apresentadas na Figura 4.1, (a.1), (b.1) e (c.1), pode-se observar que, nas porosidades avaliadas, na superfície interna da membrana ($r=3,55\text{cm}$) a fração volumétrica de óleo é baixa em consequência do movimento angular do fluido no espaço anular, que evita a penetração do óleo no meio poroso, principalmente nas posições longitudinais 3 e 7 cm, resultado corroborado por Vieira (2012). A proporcionalidade da elevação da concentração da fração volumétrica do óleo na parede externa do meio poroso também é uma característica observada (posição radial igual a $r=5,05 \text{ cm}$), ou seja, a membrana com menor porosidade apresentou um filtrado com menor fração volumétrica de óleo para todas as posições axiais.

Figura 4 – Perfil da fração volumétrica de óleo no espaço anular em diferentes posições axiais (3; 7; 17; 27; e 37 cm) com o meio poroso com diferentes porosidades: (a)0,35 ; (b)0,40; (c)0,44



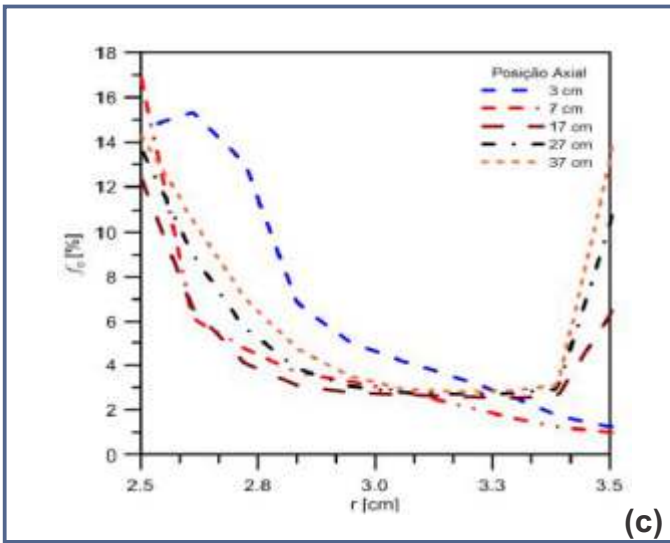
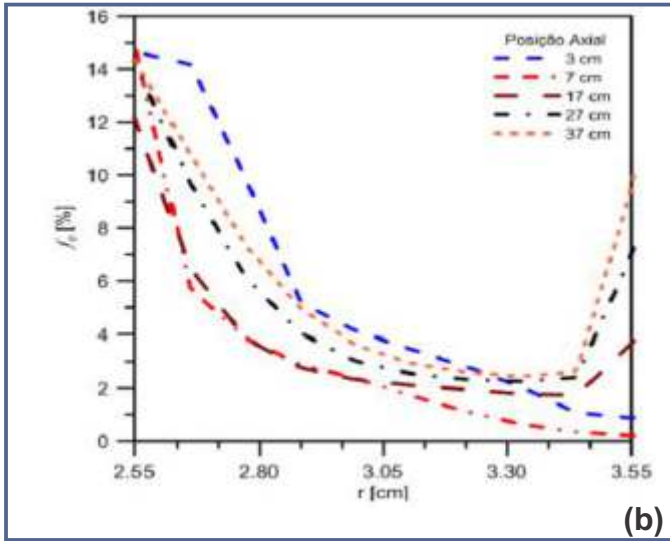
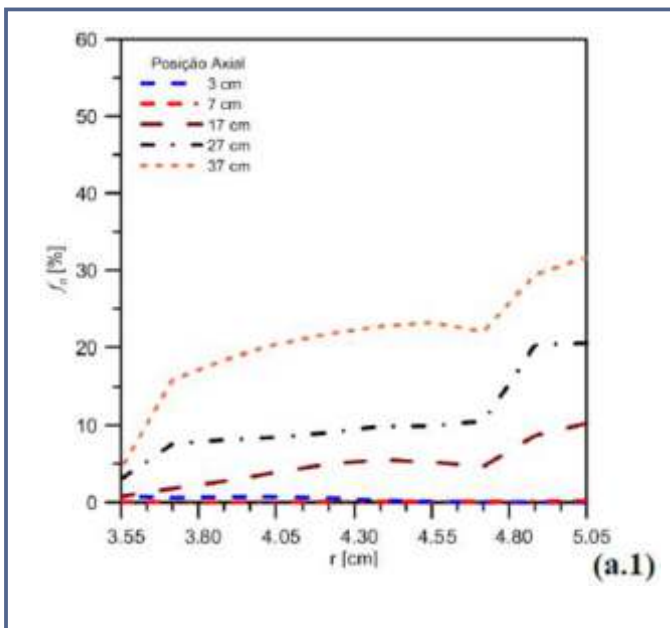
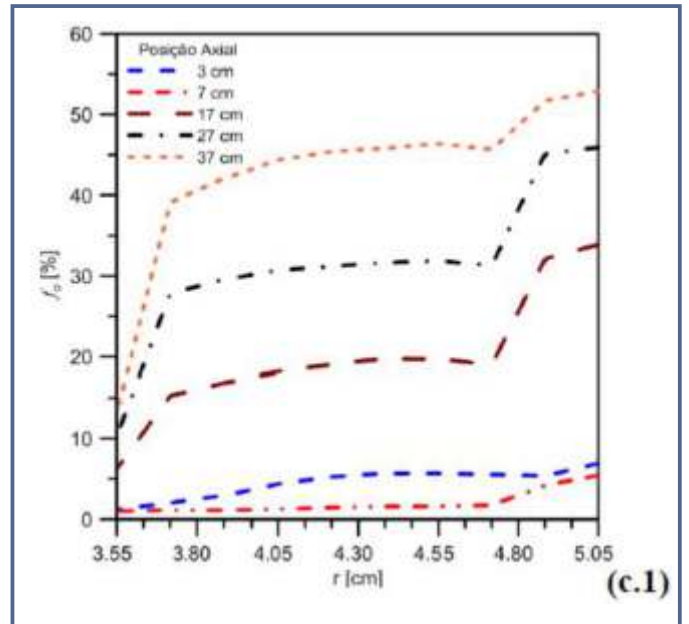
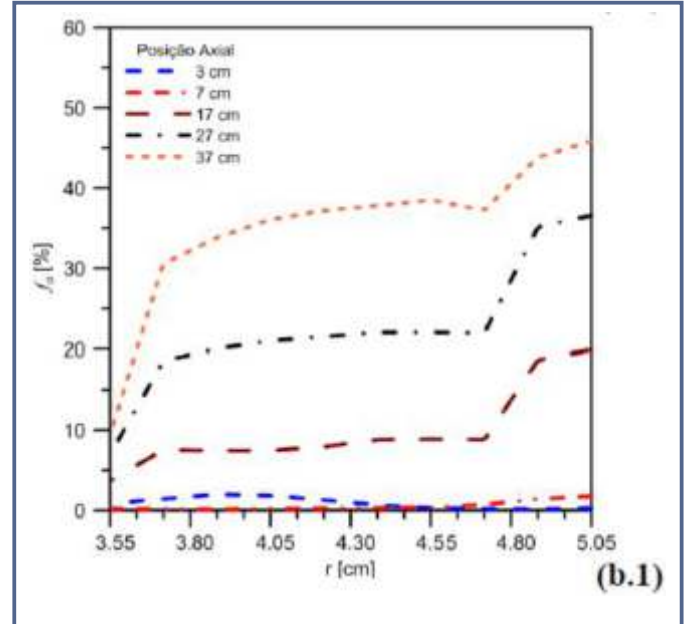


Figura 4.1 – Perfil da fração volumétrica de óleo no espaço em diferentes posições axiais (3; 7; 17; 27; e 37 cm) com o meio poroso com diferentes porosidades: (a.1) 0,35; (b.1) 0,40; (c.1) 0,44.



Foram coletados os fluxos mássicos dos fluidos na alimentação, permeado e rejeito para os casos com diferentes porosidades, em seguida foram calculadas as eficiências de separação e apresentados na Tabela 3. O módulo apresentou uma melhor eficiência com a porosidade 0,35, resultado semelhante ao obtido por Cunha (2014) ao estudar o perfil de velocidade média de permeação em função da porosidade no processo de separação água/óleo usando módulos com uma ou mais membranas cerâmicas tubulares na presença de um escoamento turbilhonar induzido por uma entrada tangencial.

A eficiência do módulo de separação munido com a membrana foi avaliada pela Equação 9, a mesma foi utilizada por Husveg et al. (2007) e Luna (2014).

Observou que com o aumento da porosidade há um aumento da velocidade média de permeação, como pode ser observado na Tabela 3 o aumento do fluxo de água no permeado, porém á também o avanço do fluido disperso (óleo).

Tabela 3- Valores de fluxo mássico dos fluidos na alimentação, permeado e rejeito, bem como a eficiência de separação de cada módulo.

Porosidade da membrana	$W_{A, \text{óleo}}$ (Kg/s)	$W_{A, \text{água}}$ (Kg/s)	$W_{P, \text{óleo}}$ (Kg/s)	$W_{P, \text{água}}$ (Kg/s)
0.35	0.34748	7.5772	0.04636	2.92047
0.40	0.34748	7.5772	0.12462	3.99073
0.44	0.34748	7.5772	0.15995	4.22885

Porosidade da membrana	$W_{R, \text{óleo}}$ (Kg/s)	$W_{R, \text{água}}$ (Kg/s)	Eficiência (%)
0.35	0.30104	4.65673	86.65
0.40	0.22277	3.58647	64.13
0.44	0.18745	3.34835	53.95

CONCLUSÕES

A modelagem matemática proposta foi capaz de representar os fenômenos físicos envolvidos no processo de separação de água/óleo via membrana cerâmica. Foi possível observar um comportamento tridimensional do escoamento no interior do módulo de separação com diferentes dimensões de espaço anular. A maior eficiência de separação (86,65%) foi obtida com módulo com menor porosidade.

AGRADECIMENTOS

Ao LCTF (Laboratório Computacional de Fluidos e

Térmica) e LPFI (Laboratório de Pesquisa em Fluidodinâmica e Imagem), da Universidade Federal de Campina Grande. Ao CNPq , FINEP , ANP/PRH-25 pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- COSTA, A. B.; FARIAS NETO, S. R. **Tratamento de águas contaminadas via membrana cerâmica: Modelagem e simulação**. 2014. In: XI Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2014.
- CUNHA, A. L. **Tratamento de efluentes da indústria De petróleo via membranas cerâmicas – Modelagem e simulação**. 2014. 201p Tese de Doutorado (Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina grande, PB, 2014.
- GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S.T.D., Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes, **Journal of Membrane Science**. 352, 271–276, 2010.
- HABERT, A. C.; BORGES C. P.; NOBREGA R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2006.
- KIM, A. S.; LEE, Y. T., Laminar Flow with Injection Through A Long Dead-End Cylindrical Porous Tube: Application to a Hollow Fiber Membrane. **AIChE Journal**. Vol.57, 1997-2006, 2011.
- LI, K. **Cerâmico Membranes for Separation and Reaction**. Chichester : John Wiley & Sons, 2007.
- LUNA, F. D. T. **Estudo numérico do Processo de Separação de um sistema bifásico em separador ciclônico**. 2014. 100p Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina grande, PB, 2014.
- MELO, E. M.; **Estabilidade de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados**. 2007. 135p Dissertação de Mestrado (Engenharia de Processos), UNIT, Aracaju, SE, 2007.

RAMAKRISHNAN, K.; SHAILENDHRA, K. **Hydromagnetic flow through uniform channel bounded by porous media. Applied Mathematics and Mechanics**, v. 32, n. 7, p. 837-846, 2011. ISSN 0253-4827.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 808p. 2006

SILVEIRA, M. A. C. R. **Controle de um processo de tratamento primário de petróleo**. 2006. 107p

Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

VIEIRA, T. M.; SOUZA, J. S.; BARBOSA, S. E.; CUNHA, A. L.; FARIAS NETO, S.R.; LIMA, A. G. B., Numerical Study of oil/water separation by ceramic membranes in the presence of turbulent flow. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 2, p. 257, 2012.

Caule de aguapé (*Eichhornia crassipes*) *in natura* e modificado como adsorvente do corante têxtil azul remazol

Stem water hyacinth (Eichhornia crassipes) in natura and modified as adsorbent of textile dye blue remazol

Renan Rayone dos Santos Azevedo¹, Paulo Roberto Barros Gomes¹, Helson Souza de Lima¹, Domingos Sérgio Araújo Silva¹, Roberto Pereira da Silva², Sirlane Aparecida Abreu Santana¹, Cícero Wellington Brito Bezerra¹, Hildo Antônio dos Santos Silva¹, Railson da Cunha Ferreira¹

¹Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química
²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão
*prbgomes@yahoo.com.br

Submetido em 21/10/2015; Versão revisada em 26/11/2015; Aceito em 30/11/2015

Resumo

Neste trabalho foi investigada a remoção do corante azul remazol usando como adsorvente o caule de aguapé (*Eichhornia crassipes*) *in natura* e tratado com metanol. O modelo cinético de adsorção que apresentou o melhor ajuste foi o de pseudo-segunda ordem, para o material *in natura* e modificado. Os modelos isotérmicos utilizados foram os de Freundlich, Langmuir e Temkin, sendo o último o que melhor ajustou os dados de equilíbrio para a maioria das temperaturas. O aumento da temperatura é acompanhado pela diminuição da quantidade adsorvida, podendo ser admitido que a adsorção do corante azul remazol pelos adsorventes é exotérmica. O tempo de equilíbrio para concentrações de 250 mg L⁻¹ é 60 minutos. O tratamento do caule do aguapé com a finalidade de melhorar a adsorção do corante têxtil azul de remazol foi bem sucedida, uma vez que a quantidade removida passou de 62,2 mg g⁻¹ para o material *in natura*, para 73 mg g⁻¹ para o material tratado com metanol, a 15°C.

Palavras-chave: Caule de aguapé (*Eichhornia Crassipes*); adsorção; corantes têxteis.

Abstract

This work was the removal of remazol blue dye investigated using as adsorbent the stem of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) *in natura* and treated with methanol. The kinetic model of adsorption which presented the best fit was the pseudo-second order for the fabric fresh and altered. The models used were the isothermal Freundlich, Langmuir and Temkin, the latter being the set that best balance data for most temperatures. The growth in temperature is accompanied by a reduction in the amount adsorbed, may be taken to the adsorption of Blue Remazol the adsorbent is exothermic. The equilibration time for concentrations of 250 mg L⁻¹ is 60 minutes. The treatment of water hyacinth stem with the aim of improving adsorption of blue textile dye is remazol successful, since the amount removed increased from 62,2 mg g⁻¹ for the material *in natura* to 73 mg g⁻¹ for the material treated with methanol at 15 °C.

Keywords: Stem of water hyacinth (*Eichhornia Crassipes*); adsorption; textile dyes.

INTRODUÇÃO

Um dos mais relevantes problemas decorrente da urbanização e crescimento industrial ocorridos nas últimas décadas é, atualmente, o acúmulo de elevadas quantidades de corantes orgânicos potencialmente tóxicos em corpos hídricos. Os corantes são utilizados em diferentes indústrias como têxteis, plásticos, borrachas, couro, cosméticos e papel, resultando numa intensa produção de efluentes com componentes altamente tóxicos de sério impacto ambiental. Dentre estas, as industriais têxteis produzem, durante a etapa de tingimento, efluentes com coloração persistente e quando não tratados adequadamente elevam o nível de contaminação das águas naturais, uma vez que a presença de corantes é facilmente percebida e interfere na passagem da radiação solar, prejudicando o processo de fotossíntese (GUARATINI, 2000; DURÁN-JIMÉNEZ et al., 2014).

Devido à maioria dos corantes ser de origem sintética, estes apresentam três características que dificultam a remoção desses componentes nos efluentes industriais. Tais características são: estrutura com anéis aromáticos e grupamentos azo, baixa suscetibilidade ao catabolismo oxidativo e ausência da biodegradação. (SRINIVASAN E VIRARAGHAVAN, 2010). Frente a isso, se faz necessário buscar formas de amenizar estes problemas e, com este propósito, pesquisadores têm estudado alternativas de tratamento com novas tecnologias para a prevenção de danos aos ecossistemas naturais (GUARATINI, 2000).

Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou mobilização destes compostos em efluentes têxteis (KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002). Muitos processos são usados no tratamento de efluentes contendo corantes, tais como oxidação biológica e química, adsorção, processo fotoeletroquímico, tratamento com ferro zero, ferro zero/H₂O₂, fotocatalise heterogênea combinada com ozônio, tratamento com ozônio e peróxido de

hidrogênio combinados com UV, etc (ZHONG et al, 2012; FREIRE et al, 2005; PERALTA-ZAMORA E SOUZA, 2005; BERTAZZOLI E PELEGRINI, 2002; GUARATINI, 2000). O processo de adsorção é uma das técnicas que tem sido bastante utilizada para o tratamento de efluentes contendo corantes. Esta técnica envolve a transferência de massa de uma fase líquida para uma superfície sólida. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois associa baixo custo e elevadas taxas de remoção. Além disso, em alguns casos possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química por ser um método não destrutivo (HOLANDA, 2010).

Em função da necessidade de buscar novos materiais que possam ser empregados como removedores de poluentes, têm-se direcionado os estudos para adsorventes de baixo custo. Estes adsorventes têm sido investigados em escala laboratorial para o tratamento de efluentes coloridos com diferentes graus de eficiência. Vários estudos têm avaliado a capacidade de adsorção de materiais como quitosana, bagaço de cana e outros resíduos celulósicos (VIEIRA et al., 2009; COSTA et al., 2009; GONG et al., 2005). Podemos ainda acrescentar a essa classe de adsorventes o aguapé (*Eichhornia crassipes*).

A *Eichhornia crassipes* é uma angiosperma da família das *Pontederiaceae* conhecida popularmente como aguapé. Esta é uma macrofita aquática nativa da América do sul que vem se expandido em regiões tropicais e subtropicais em todo mundo. Dependendo do tipo de ambiente em que a planta se prolifera, esta poderá ter suas partes superiores e inferiores desenvolvidas ou não desenvolvidas. Em locais aquáticos com matéria disponível para o metabolismo desta espécie, geralmente esta desenvolve mais pronunciadamente as partes superiores. Analogamente, em ambientes aquáticos com pouca matéria disponível, esta espécie desenvolve mais as partes inferiores. Com relação à composição da

Eichhornia crassipes, esta é constituída basicamente de celulose, lignina e hemicelulose, o que permite que este material seja aplicado como bioadsorvente. Os percentuais de celulose, lignina e hemicelulose são, respectivamente, registrados como sendo aproximadamente 31%, 16% e 13% para raiz e 27%, 11% e 27% para as partes superiores do aguapé. O aguapé é uma das piores ervas daninhas aquáticas do mundo, com destaque para o fato de que ele invadiu todos os continentes, exceto a Antártica. A planta tem a capacidade de dobrar sua biomassa a cada 10 dias em condições favoráveis e apresenta enormes impactos econômicos negativos: é uma ameaça para agricultura, fitossanidade, ambiente, segurança pública, atividades de recreação e à saúde humana (HOLANDA, 2010; ZHOU *et al.*, 2009).

Desta forma, este estudo avalia a capacidade de adsorção do aguapé *in natura* e quimicamente modificado frente ao corante têxtil azul de remazol em meio aquoso.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e reagentes

O aguapé (*Eichhornia crassipes*) foi obtido no município de São Luís, Estado do Maranhão, Brasil. Este foi triturado, lavado, seco e peneirado na faixa granulométrica desejada.

O corante azul remazol utilizado no processo de adsorção foi cedido pela indústria Toalhas São Carlos, situado na cidade de São Carlos-SP e foi utilizado sem purificação prévia. As soluções de corante foram preparadas em meio cloreto de potássio (KCl) 0,1 mol L⁻¹ para manter a força iônica constante. A determinação dos pH's das soluções foi realizada em um pHmetro modelo Tec-3MP da Tecnal. Todos os ensaios de adsorção foram realizados em batelada na mesa agitadora MOA-360 com função ajuste de temperatura. As medidas de absorvâncias foram feitas no espectrofotômetro da marca Varian Cary 50 em cubetas de 1,0 cm de caminho óptico. Após as medidas, utilizou-se o

programa Origin 7 para construção dos gráficos.

Preparação dos adsorventes

O aguapé (*Eichhornia crassipes*) foi colhido e separado em três partes (raiz, caule e folha) o material foi lavado e seco em estufa até a retirada total da água, sendo que para os ensaios de adsorção somente foi utilizado o caule. O caule de aguapé foi triturado em moinho de facas e passou por várias lavagens com água destilada, até condutividade do sobrenadante ficar constante, com o objetivo de dissolver matéria solúvel em água e maximizar o número de sítios livres na superfície do material adsorvente. Após etapa de secagem em estufa por 24 h a 60 °C, o material foi peneirado até a faixa granulométrica de 88 a 177 µm fornecendo assim o caule de aguapé *in natura* (CAIN).

Modificação do adsorvente

O tratamento do caule de aguapé *in natura* foi realizado de acordo com o método semelhante descrito na literatura (GONG, 2005; MEMON *et al.*, 2008). Realizou-se o procedimento aquecendo-se 12 g do aguapé *in natura*, em suspensão com 830 mL de metanol P.A e 7,3 mL de ácido clorídrico sob refluxo por 12 h. Em seguida, o material foi lavado cuidadosamente com água destilada, filtrado e seco em estufa a 60°C por 24 h. O novo material, caule de aguapé modificado (CAM) foi peneirado para obtenção da granulometria entre 88 a 177 µm.

Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho visa determinar as frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes no caule de aguapé antes e depois do tratamento. Para isso, foi utilizado o espectrofotômetro Shimadzu, modelo Corp 02220, FR prestige-21 com transformada de Fourier, pelo método sólido-sólido, por dispersão de 1% da amostra em partilha de Brometo de potássio (KBr), medidos na faixa espectral de 400-4000 cm⁻¹ resolução de 4,0 cm⁻¹.

Determinação do pH no ponto de carga zero

(pH_{PCZ})

O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente não está com excesso de carga. A metodologia empregada para a sua determinação consiste em se fazer uma mistura de 100 mg do adsorvente em 25 ml de solução aquosa sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH), e, após 24h mede-se o pH novamente. Fazendo-se o gráfico da variação do pH (pH_{inicial} - pH_{final}) versus pH_{inicial} obtém-se o pH onde a variação é nula. É possível que algum composto do adsorvente seja extraído em função do pH do meio. Assim, para a avaliação da estabilidade do caule de aguapé in natura e modificada em diversas condições de pH, os sobrenadantes, após separados do adsorvente, foram analisados por espectroscopia na região do visível.

Estudo do pH

Visando encontrar o pH mais adequado para remoção do corante azul de remazol, foi investigada a eficiência na adsorção variando-se o pH da solução entre 1 e 8, mediante ajustes com soluções de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH). Para este estudo, 100,0 mg dos adsorventes (CAIN e CAM) foram pesados e colocados em suspensão com 25,0 mL de uma solução de 100,0 mg/L do corante durante 24h. Após este período, a mistura foi filtrada, e as concentrações das soluções sobrenadantes foram determinadas por espectrofotometria na região do visível com a confecção de curvas analíticas. A quantidade adsorvida (mg g⁻¹) foi determinada de acordo com a equação (1).

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (01)$$

Onde C_i (mg L⁻¹) e C_f (mg L⁻¹) correspondem às

concentrações inicial e final (equilíbrio) do corante, respectivamente; m(g) equivale à massa do adsorvente e V(L) representa o volume da solução do corante utilizada. A partir da determinação do pH de maior eficiência na remoção do corante foram realizados os demais estudos.

Cinética de adsorção

A quantidade adsorvida em função do tempo de contato foi obtida em experimentos realizados em bateladas. Adicionou-se 100,0 mg dos adsorventes (CAIN e CAM) em contato com 25 mL da solução do corante na concentração de 250 mg L⁻¹ em pH 1, com agitação e temperatura constantes. Após o tempo de contato (5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180 ou 240 minutos) determinou-se a concentração da solução final por espectrofotometria. Os resultados foram aplicados aos modelos de pseudo-primeira ordem (eq. 2), pseudo-segunda ordem (eq. 3) e Elovich (eq. 4) (HOLANDA, 2010).

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q = [(q_e)^2 k_2 t] / (1 + q_e k_2 t) \quad (3)$$

$$q = \left(\frac{1}{\beta}\right) [\ln(\alpha\beta) + \ln(t)] \quad (4)$$

Onde q (mg g⁻¹) e q_e (mg g⁻¹) são as quantidade adsorvida em um tempo t e no equilíbrio, respectivamente, k₁ (min⁻¹), k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹) e α (mg g⁻¹ min⁻¹) são as constantes de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e taxa de adsorção inicial de Elovich, respectivamente. O parâmetro, β (g mg⁻¹) do modelo de Elovich está relacionado com a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação para quimiossorção.

Isoterma de adsorção

Com o intuito de analisar a concentração de equilíbrio, fez-se isotermas de adsorção nas temperaturas fixas de 15, 25, 35 e 45°C em pH 1 e tempo de equilíbrio igual a 1 hora. 100 mg do

adsorvente foram postas em contato com 25 mL da solução do corante azul de remazol em concentrações de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 mg L⁻¹ e sob agitação de 120 rpm. Determinaram-se as novas concentrações por espectrofotometria na região do UV-vísivel. Os modelos de Langmuir (eq. 5), Freundlich (eq. 6) e Temkin (eq. 7) foram aplicados aos dados experimentais para simular o processo de adsorção do corante (GUSMÃO, 2012).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_{e\acute{a}q}}{1 + K_L C_{e\acute{a}q}} \quad (05)$$

$$q_e = K_F C_{e\acute{a}q}^{1/n} \quad (06)$$

$$q_e = B \cdot \log(K_T C_{e\acute{a}q}) \quad (07)$$

Os termos $q_{m\acute{a}x}$ (mg g⁻¹), q_e (mg g⁻¹), K_L , C , K_F ((L mgⁿ⁻¹ g^{-n/1/n}) e K_T (L mg⁻¹) são a quantidade adsorvida máxima, quantidade adsorvida, constantes de Langmuir, Freundlich e Temkin, respectivamente, e n , e B são parâmetros de Freundlich e Temkin, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia na Região do Infravermelho dos Materiais

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica muito utilizada para a caracterização de superfícies modificadas, uma vez que possibilita avaliar de modo qualitativo a presença de grupos funcionais ancorados no material. No trabalho aqui apresentado, esta avaliação foi feita por comparação dos espectros do caule de aguapé *in natura* e caule de aguapé tratado com metanol. Portanto, inicialmente foram feitas as atribuições das bandas características do material de partida, para em seguida identificar o aparecimento de bandas relativas à nova molécula ligada. Os espectros de infravermelho do CAIN e após o tratamento com metanol, CAM são representados na **Figura 1**

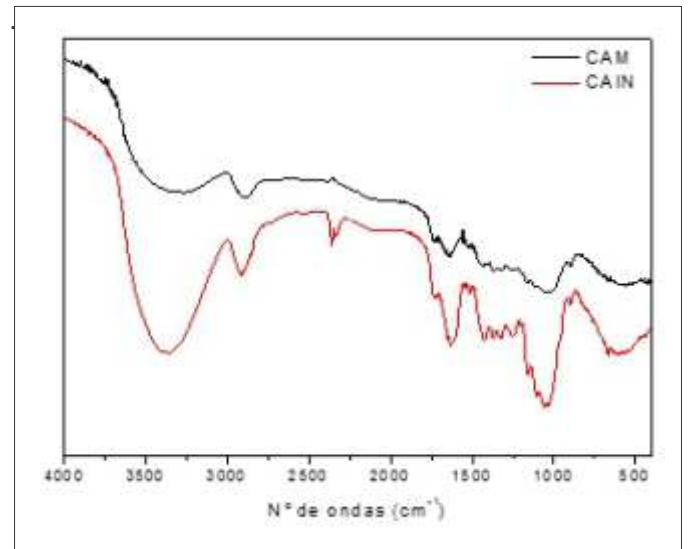


Figura 1 - Espectros na região do infravermelho dos materiais *in natura* e modificado.

Observamos que há pouca diferença dos grupos funcionais quanto à natureza química. A presença de grupos OH é indicada pela banda que aparece entre a região de 3460 a 3412 cm⁻¹, referente ao estiramento ν (O-H). A banda que surge entre 3000 e 2842 cm⁻¹ refere-se ao estiramento ν (C-H) de grupos metílicos e metilênicos, comuns em estruturas lignocelulósicas. As frequências vibracionais presente na faixa 1710 - 1690 cm⁻¹ corresponde ao estiramento ν (C=O) dos ácidos carboxílicos e cetona presente nos materiais *in natura* e que podem ser formados durante o processo de oxidação dos materiais de tratados, como exemplo temos o ácido β -D-galactourânico. Os estiramentos ν (C-O) presentes nas faixas de 1319–1030 cm⁻¹ e 1060 - 1025 cm⁻¹ correspondem a compostos fenólicos e álcoois primários respectivamente (HOLANDA, 2010). A técnica de infravermelho mostrou-se bastante útil para a identificação e comparação dos principais grupos funcionais existentes na composição do caule de aguapé *in natura* e modificada.

Espectros Eletrônicos na Região do UV-Visível do Corante

A banda em 592 nanômetros (nm) serviu como referência para calcular as respectivas absorvidades em todos os pH's.

Assim sendo, foram efetuadas curvas analíticas para cada pH e a partir do coeficiente angular de cada reta obtida, determinado os coeficientes de absorvidades (Figura 2 e 3).

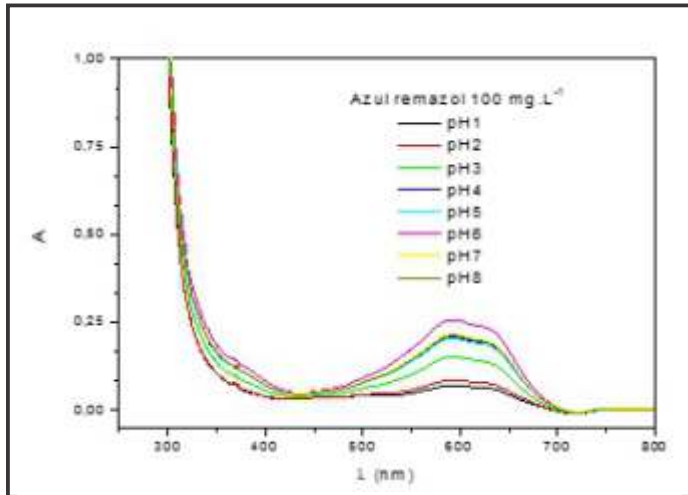


Figura 2 - Espectros eletrônicos na região do UV-Visível do corante azul remazol

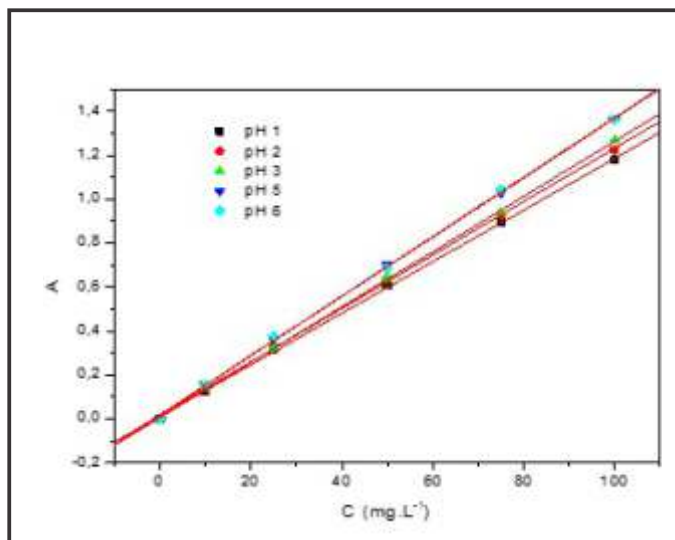


Figura 3 - Curvas analíticas ($C = 1$ a 100 mg L^{-1}) em meio ácido.

Determinação do pH no Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} pode ser determinado graficamente através da variação de pH da solução em equilíbrio de protonação com o adsorvente. As soluções que após o equilíbrio tiveram variação de pH ($\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) negativas ocorreu adsorção de íons H^+ , já que $\text{pH}_{\text{inicial}} < \text{pH}_{\text{final}}$. Analogamente, para variações positivas de pH, ou seja, $\text{pH}_{\text{inicial}} > \text{pH}_{\text{final}}$ ocorreu, possivelmente, adsorção de íons OH^- . Para ambos os casos foi admitido a adsorção de íons H^+ ou OH^- ,

pois existia excesso de cargas positivas ou negativas na superfície do adsorvente o que favorecia tal adsorção.

De acordo com a **figura 4**, os pH_{PCZ} 's dos adsorventes caule de aguapé *in natura* (CAIN) e modificado (CAM) foram estimados em 5,5 e 3,4, respectivamente. Abaixo destes pH's a superfície do material está carregada positivamente e acima estará com excesso de carga negativa.

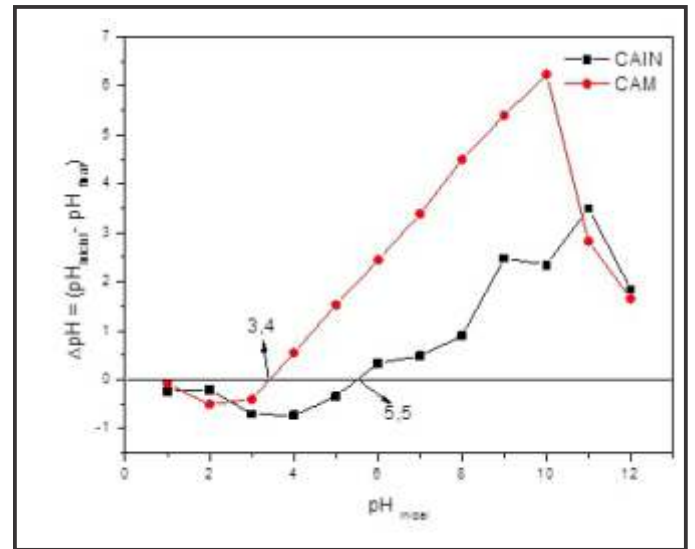


Figura 4 - Gráfico do pH_{PCZ} para o caule de aguapé *in natura* (CAIN) e modificado (CAM).

Efeito do pH na Integridade Estrutural dos Adsorventes

Um fator desfavorável para o emprego de materiais lignocelulósicos como adsorventes é a facilidade com que os mesmos podem liberar extrativos para o meio, dependendo das condições de pH.

Mesmo em pH ácido, as elevadas absorvâncias denunciam a presença de extrativos mas a aplicação como adsorventes se torna mais crítica em regiões alcalinas (**Figura 5**). Deste modo, a eficiência da adsorção do corante azul de remazol foi investigada em meios unicamente ácidos. Como a extração é bastante pronunciada em meio alcalino, tanto para CAIN quanto para CAM o estudo de pH foi restrito aos pH's entre 1,0 e 8,0. Ou seja, neste caso a faixa correspondente ao meio básico não será estudada uma vez que neste meio uma parte dos

constituintes do caule de aguapé é extraída em função do excesso de hidroxilas, afetando no processo de adsorção.

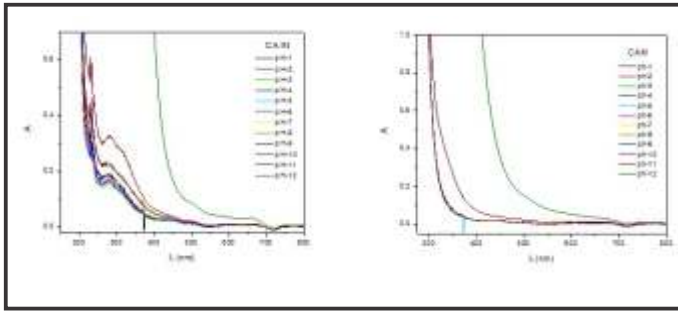


Figura 5 - Espectros eletrônicos na região do UV-Visível para soluções sobrenadantes de vários pH's após contato por 24 h com 100,0 mg do caule de *Eichhornia crassipes* (a) *in natura* e (b) após tratamento com metanol.

Efeito do pH na Adsorção

O processo é amplamente influenciado pelo grande número de interações que ocorre na região interfacial envolvendo muitas variáveis tais como a solubilidade da espécie no meio, as cargas superficiais existentes no sólido em função do pH, a temperatura do sistema, assim como a própria estrutura química do adsorvente e do adsorvato (PENHA *et al.*, 2001).

Pode-se observar na **figura 6** que houve uma melhor adsorção do azul remazol pelos adsorventes CAIN e CAM em pH's baixos, devido, possivelmente a carga superficial do adsorvente. Como o corante azul remazol é aniônico e a superfície dos adsorventes estão carregadas positivamente em pH's abaixo do pH_{PCZ} , por interação eletrostática a adsorção desse corante será maior em pH ácido.

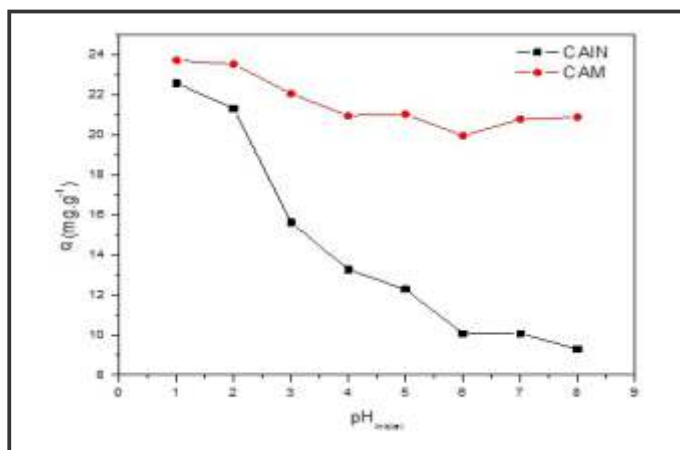


Figura 6 - Efeito do pH na adsorção do corante azul remazol sobre a superfície dos adsorventes CAIN e CAM ($C = 100 \text{ mg L}^{-1}$ em 24 h de contato)

Cinética de Adsorção

No processo de adsorção é necessário um tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato para que o sistema entre em equilíbrio. Este tempo depende da quantidade dos adsorventes, da concentração do adsorvato, da temperatura e da velocidade de agitação. O estudo cinético foi realizado em concentração de 250 mg L^{-1} do corante a temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação de 120 rpm. As curvas assim como as modelagens cinéticas estão representadas na **figura 7**. O estado estacionário é atingido no tempo de 60 min tanto para o CAIN quanto para o CAM. A rapidez da adsorção nos estágios iniciais do processo se deve a uma maior disponibilidade de sítios ativos e, com decorrer do tempo há diminuição dos sítios ativos com o recobrimento da superfície do adsorvente pelas moléculas do corante, assim diminui o processo de remoção.

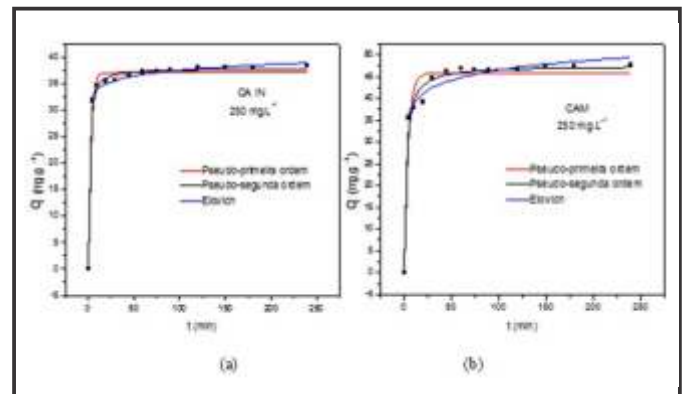


Figura 7 - Cinéticas de adsorção do azul remazol na concentração de 250 mg L^{-1} em pH 1 e modelos cinéticos para o caule do aguapé: (a) *in natura*, (b) após tratamento com metanol.

Os estudos experimentais de estabelecimento do tempo necessário para que o processo de adsorção entre em equilíbrio foram submetidos a tratamento matemáticos com as equações cinéticas de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich (Tabela 1).

Com relação aos modelos cinéticos aplicados, o de pseudo-primeira ordem afirma que a variação temporal da quantidade removida é proporcional à concentração do corante. Essa relação para o presente trabalho é verdadeira a baixas

adsorvente é energeticamente heterogênea, o modelo mais conveniente a ser usado é o de Elovich, esse modelo também prevê a diminuição gradual da taxa de remoção com o aumento da concentração (AI, ZHANG e MENG, 2011).

A proximidade do R^2 (Coeficiente de

Determinação) da unidade indica o grande percentual de explicação do modelo. Para o CAM a melhor modelagem foi pseudo-segunda ordem. O R^2 mostra que o modelo de Elovich para CAIN foi o mais adequado ($R^2 \approx 0,99796$). Para o CAM a melhor modelagem foi pseudo-segunda ordem ($R^2 \approx 0,9880$).

Tabela 1

Parâmetros cinéticos obtidos na modelagem para a adsorção do corante têxtil azul remazol por caule de aguapé *in natura* (CAIN) e tratado (CAM).

	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Elovich		
	q_e (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	α ($\text{mg. g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	β (g mg^{-1})	R^2
CAIN	37,100	0,369	0,989	37,910	0,025	0,997	$3,931 \times 10^8$	0,6376	0,998
CAM	45,803	0,249	0,961	47,621	0,009	0,988	$3,866 \times 10^4$	0,299	0,987

Isotermas de adsorção

A **figura 8 e 9** mostram isotermas de adsorção do caule de aguapé *in natura* e modificado, respectivamente as para o modelo Temkin. Um fator importante a ser analisado no processo de adsorção é a concentração inicial da solução do corante. Para analisar essa variável fez-se isotermas de adsorção a 15, 25, 35 e 45°C, em pH 1, tempo de equilíbrio de 60 minutos e sob agitação constante de 120 rpm.

e sólida gera o acréscimo na quantidade adsorvida, devido à transferência de massa por difusão. Observa-se que o aumento da temperatura está acompanhado da redução da quantidade adsorvida indicando que os processos de adsorção do corante azul de remazol pelos adsorventes CAIN e CAM são exotérmicos.

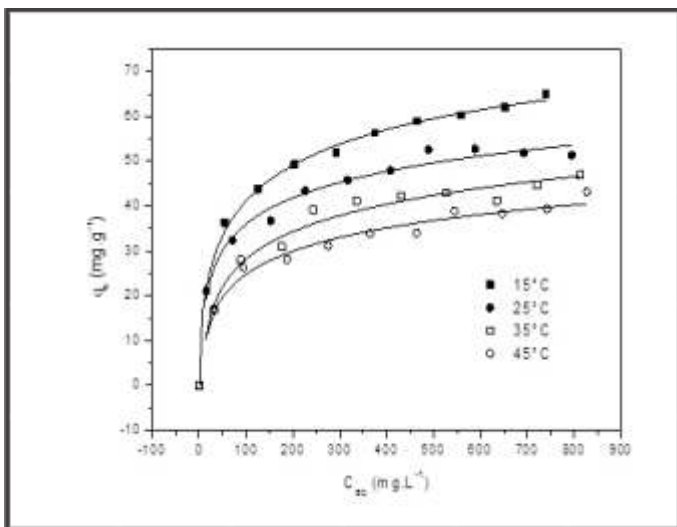


Figura 8 - Isotermas de adsorção ajustadas para o modelo de Temkin para o adsorvente CAIN

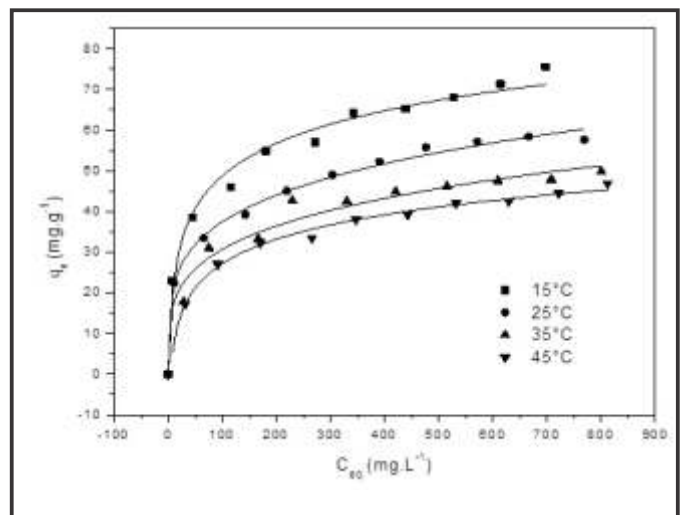


Figura 9 - Isotermas de adsorção ajustadas para o modelo de Temkin para o adsorvente CAM

O aumento da força motriz provocado pela diferença de concentração do corante na fase fluida

O modelo de Temkin foi o mais eficiente para a maioria das isotermas apresentando R^2 próximo de 1, tanto para o material *in natura* quanto modificado (Tabela 2).

Tabela 2
Parâmetros dos modelos isotérmicos

CAIN									
	Langmuir			Freundlich			Temkin		
T (K)	$q_{m\max}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R ²	K_F ((L mg ⁿ⁻¹ g ⁻ⁿ) ^{1/n})	n_F	R ²	K_T (L g ⁻¹)	B	R ²
288	64,265	0,022	0,979	12,790	4,044	0,992	0,443	25,329	0,998
298	53,417	53,417	0,963	12,496	4,508	0,986	0,696	19,531	0,989
308	48,504	0,015	0,983	8,722	3,952	0,968	0,245	20,302	0,982
318	41,892	0,015	0,962	7,392	3,887	0,988	0,282	17,113	0,986
CAM									
	Langmuir			Freundlich			Temkin		
T (K)	$q_{m\max}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R ²	K_F ((L mg ⁿ⁻¹ g ⁻ⁿ) ^{1/n})	n_F	R ²	K_T (L g ⁻¹)	B	R ²
288	72,985	0,022	0,944	14,135	3,943	0,997	0,677	26,637	0,987
298	58,782	0,023	0,938	12,767	4,281	0,996	0,815	20,754	0,987
308	51,635	0,017	0,985	9,854	4,052	0,973	0,292	21,249	0,986
318	47,481	0,014	0,979	7,622	3,700	0,994	0,228	20,005	0,995

Estudos termodinâmicos de adsorção

O processo de adsorção do corante azul remazol sobre o adsorvente caule de aguapé também foi estudado em relação aos parâmetros termodinâmicos variações de energia livre (ΔG_{ads}), entalpia de adsorção (ΔH_{ads}) e entropia de adsorção (ΔS_{ads}). As equações 8 e 10 foram utilizados para referidos cálculos termodinâmicos (HOLANDA, 2010).

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (8)$$

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \cdot \Delta S_{ads} \quad (9)$$

$$K_{eq} = \frac{q_e}{q_m - q_e} \frac{1}{C_{eq}} \quad (10)$$

Nas equações acima, q_m representa a quantidade máxima de corante adsorvida em relação ao adsorvente caule de aguapé (mg g⁻¹), C_{eq} é a concentração do corante presente na solução em equilíbrio (mol L⁻¹), T é a temperatura termodinâmica

da solução (K) e R é a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹). Nota-se claramente que se plotarmos um gráfico $\ln K_{eq}$ versus o inverso da temperatura (1/T) pode-se obter por regressão linear ΔH_{ads} e ΔS_{ads} em seguida é possível o cálculo da energia livre ΔG_{ads} (figura 10). Estes parâmetros foram calculados em relação à adsorção do corante azul remazol e estão na tabela 3.

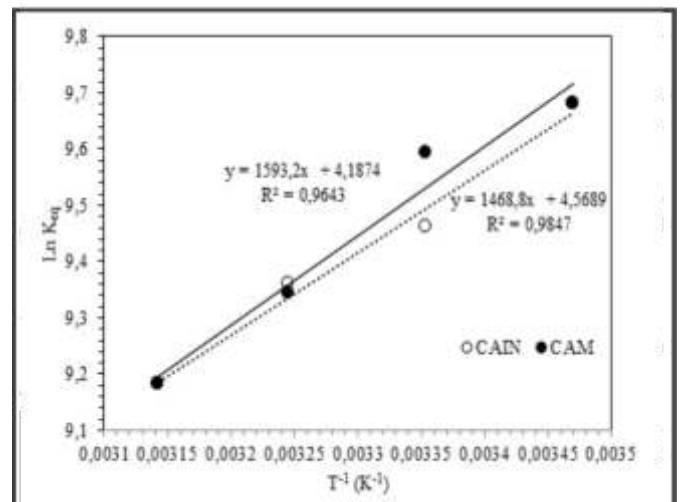


Figura 10 - Perfil de variação do $\ln(K_{eq})$ com o inverso da temperatura para a adsorção do corante azul remazol pelo CAM e CAIN.

Tabela 3
Grandezas termodinâmicas de adsorção do corante azul remazol pelo CAIN e CAM.

Temperatura (K)	CAIN		
	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
288,15	-23,2	-12,2	38,0
298,15	-23,5		
308,15	-23,9		
318,15	-24,3		
Temperatura (K)	CAM		
	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
288,15	-23,3	-13,2	34,8
298,15	-23,6		
308,15	-24,0		
318,15	-24,3		

Os valores negativos de entalpia ΔH_{ads} mostram que os processos de adsorção do corante azul remazol pelos CAM e CAIN são exotérmicos. Além disso, verificou-se que os processos são espontâneos como indicam os valores negativos de ΔG_{ads} . A intensidade da energia livre de Gibbs pode ser um indicativo de fisissorção ou quimissorção. Para ΔG_{ads} na faixa de 0 a 20 kJ mol⁻¹ a adsorção é caracterizada como fisissorção ou adsorção física, entre 80 a 400 a adsorção é caracterizada como quimissorção ou adsorção química (HOLANDA, 2010). De acordo com essas faixas podemos concluir que os processos de adsorção do corante azul remazol pelos CAM e CAIN são fisissorções.

CONCLUSÃO

A análise dos resultados experimentais da adsorção do caule de aguapé (*Eichhornia crassipes*) modificado com metanol permitiu compreender que este adsorvente pode ser aplicado na recuperação de efluentes produzidos pela indústria têxtil, devido a sua capacidade de remoção do corante em estudo, e por ser uma alternativa

econômica e viável além de está oferecendo um destino ao aguapé que atribui grandes efeitos negativos ao meio ambiente, e saúde humana, devido a sua reprodução desordenada.

Análise do pH_{zpc} do bioadsorvente CAIN e CAM evidenciam modificação química na superfície dos material estudado. Verificou-se que o processo de adsorção é fortemente influenciado pelo pH do meio sendo que a eficiência de adsorção aumenta com a diminuição do pH do meio.

O tempo de equilíbrio para concentrações de 250 mg L⁻¹ foi de 60 minutos. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem obteve bons ajustes para o material in natura e tratado com metanol. Os dados de isotermas foram bem descritos pelo modelo de Temkin.

Os processos de adsorção do corante azul remazol pelos adsorventes CAIN e CAM foram exotérmicos como mostram os dados de isotermas. A modificação foi bem sucedida, refletindo no aumento da capacidade adsorvida, como pode ser visto pelos resultados obtidos com variação de temperatura, sobretudo a 15°C.

REFERÊNCIAS

- AL, L.; ZHANG, C.; MENG, L. Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution on Hydrothermal. **Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 4217-4225, 2011.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, 25, 477, 2002.
- COSTA, E. P et al. Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do Corante têxtil vermelho remazol 5R. **Caderno de Pesquisa**, v. 16, n. 2, p. 44-50, 2009.
- DURÁN-JIMÉNEZ, G. et al. Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. **Microporous Mesoporous Mater.**, 199, 99, 2014.
- FREIRE, R. S.; PEREIRA, W. S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, 28, 130, 2005.
- GONG, R. et al. Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. **Dyes and Pigments**, 67, 175-181, 2005.
- GUARATINI, Z. Corantes têxteis. **Química Nova**, 23, 71-78, 2000.
- GUSMÃO, K. A. G. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions e kinetic and equilibrium studies. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 967-974, 2012.
- HOLANDA, C. A. **Aguapé (Eichhornia crassipes) como bioadsorvente do corante turquesa remazol**. São Luís: Maranhão, 108f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) Universidade Federal do Maranhão, São Luís – MA, 2010.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, 25, 78-82, 2002.
- MEMON, J. R. et al. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 66, 260-265, 2008.
- PENHA, F. G. et al. Adsorção de xantatos sobre pirita. **Química Nova**, 24, 612-615, 2001.
- PERALTA-ZAMORA, P.; SOUZA, C. R. L. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, 28, 226, 2005.
- PINTO, R. B. **Remoção do corante têxtil preto de remazol B de soluções aquosa usando adsorventes a base de casca de pinhão**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2012.
- SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1915–1929, 2010.
- VIEIRA, A. P. et al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272–1278, 2009.
- ZHONG, Z.Y. et al. Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. **Ind. Crops Prod.**, 37, 178, 2012.
- ZHOU, W. et al. The structure characterization of cellulose xanthogenate derived from the straw of *Eichhornia crassipes*. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5366 – 5369, 2009.

A Consolidação da Engenharia Química na Escola Nacional de Química no Cenário Nacional (1953-1968)

The Consolidation of the Chemical Engineering Course at the National School of Chemistry on the Brazilian Scene (1953-1968)

Anderson do Nascimento Pereira, Nadja Paraense dos Santos e Júlio Carlos Afonso*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

**julio@iq.ufrj.br*

Submetido em 30/10/2015; Versão revisada em 12/01/2016; Aceito em 19/01/2016

Resumo

Este trabalho descreve parte da história da Escola Nacional de Química (ENQ) da antiga Universidade do Brasil (UB), analisando suas realizações, sua relação dialética com o desenvolvimento industrial brasileiro e o impacto das mudanças do sistema educacional do país no período de 1953 a 1968. Esse período é tido como o de consolidação da engenharia química no cenário brasileiro, e inclui eventos que tiveram grande impacto no país e na rotina da ENQ: a consolidação da indústria de petróleo, o estabelecimento de cursos de pós-graduação nas bases atuais, as crises econômica e política dos anos 1960, o golpe militar de 1964, os movimentos estudantis e as reformas da educação. A Reforma Universitária ocorrida em 1968 influenciou grandemente o sistema educacional brasileiro. O papel da ENQ no período considerado foi principalmente formar profissionais para atender à demanda do mercado decorrente de políticas de desenvolvimento industrial, mas também contribuiu para o desenvolvimento do ensino da química e da engenharia química em níveis de graduação e pós-graduação.

Palavras-chave: Escola Nacional de Química; engenharia química; indústria química no Brasil

Abstract

This paper aims to describe part of the history of the National School of Chemistry (ENQ) of the former University of Brazil, analyzing its features, its dialectical relationship with the Brazilian industrial development and the impact of the changes in the country's education system in the period from 1953 to 1968. This period is treated as the consolidation of Chemical Engineering on the national scene, and includes facts that have had great impact on the country and ENQ routines: the consolidation of the Brazilian oil industry, the establishment of postgraduate courses in current patterns, the economical and political crises of the 1960s, the military coup of 1964, the student movements and reforms in education. The University Reform occurred in 1968 has greatly influenced the Brazilian educational system. The role of ENQ in this period was mainly training professionals to meet market demand due to nationalist and development policies, but also contributed to the development of chemistry and chemical engineering teaching at undergraduate and postgraduate levels.

Keywords: National School of Chemistry; chemical engineering; chemical industry in Brazil.

INTRODUÇÃO

Em 2015 a Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ/UFRJ), antiga Escola Nacional de Química da Universidade do Brasil (ENQ/UB), completou 82 anos. Ao longo dessa trajetória formou gerações de profissionais em seus diferentes cursos que contribuíram e contribuem para o desenvolvimento da Química no Brasil.

A história de uma instituição é construída através de uma complexa rede de relações: documentos, registros oficiais e as pessoas que nela atuaram funcionários, professores e alunos.

Pretende-se revisitar uma parte da história da ENQ/UB, abrangendo o período de 1953 a 1968, analisando não somente sua trajetória, mas também sua relação dialética com o desenvolvimento industrial brasileiro e o impacto decorrente das mudanças no sistema de ensino do país no período supracitado.

A ESCOLA NACIONAL DE QUÍMICA NA PRAIA VERMELHA

Desde a sua constituição em 1933 até 1969 a Escola Nacional de Química (ENQ) esteve situada à Avenida Pasteur, 404, na Praia Vermelha, zona sul da cidade do Rio de Janeiro. O acesso à Escola era feito principalmente pelo bonde nº 4 (Praia Vermelha) e pelos ônibus que se dirigiam ao bairro vizinho da Urca.

Inicialmente, a ENQ era composta de três prédios. Em 1958, a Escola ocupava sete edificações (Figura 1) (ENQ, 1958). Um deles, de seis pavimentos, era conhecido pelos estudantes como o “prédio novo”. Ele foi oficialmente inaugurado nesse ano, como parte das festividades comemorativas do jubileu de prata da Escola (SANTOS, 2013). Nele se instalaram o gabinete do Diretor, as salas da Congregação e de professores, a Biblioteca e salas de aulas (Figura 2). Ali também se alocaram as cadeiras (disciplinas) de Física, Físico-Química, Química Orgânica Acíclica e

Análise Orgânica, Química Orgânica Cíclica. Havia ainda o “Pavilhão das Químicas”, onde estavam instaladas as cadeiras de Química Analítica Qualitativa, Química Analítica Quantitativa, Química Orgânica Cíclica, Química Orgânica Acíclica, Tecnologia Orgânica e Tecnologia Inorgânica; dois anfiteatros e a sede do Diretório Acadêmico (DA); o Pavilhão de Microbiologia Industrial; o “Pavilhão de Física Industrial”, com dois pavimentos; um prédio com laboratório para trabalhos com material radioativo; outra edificação para oficinas e almoxarifado, e outro destinado a vestiário dos alunos. Ao fundo localizavam-se a redação das publicações estudantis do DA e a sala da Associação Atlética Acadêmica (AAA) da ENQ. Os dirigentes desses órgãos estudantis eram eleitos pelo voto direto dos estudantes.

O diretor da ENQ era escolhido pelo Reitor da Universidade do Brasil (UB) a partir de uma lista tríplice elaborada pela Congregação. A ENQ possuía representação no Conselho Universitário da UB, que na maior parte dos anos 1950 e 1960 foi o Professor Raymundo Augusto de Castro Moniz de Aragão (1912-2001), e nos Conselhos Federal e Regional de Química (ENQ, 1958, 1959).



Figura 1. Alguns dos prédios da ENQ: à esquerda, Pavilhão de Microbiologia Industrial, 1955 (foto de Volney do Nascimento Ribeiro); à direita, Pavilhão do Diretório Acadêmico da ENQ e Pavilhão das Químicas Geral, Analíticas e Tecnológicas (frente) e o “prédio novo” (ao fundo), com as Físicas, Físico-Químicas, Químicas Orgânicas, Diretoria, Secretaria, Biblioteca, auditório e salas de aulas, sem data (foto da Coordenação de Comunicação da UFRJ).

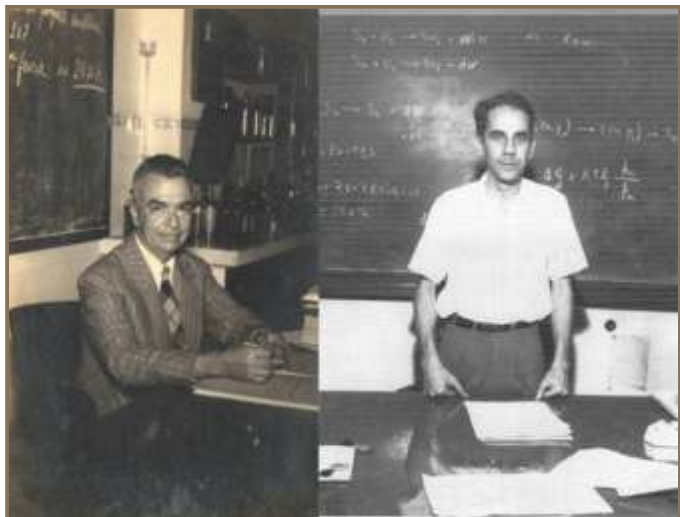


Figura 2. Professores da ENQ em salas de aula. À direita, Aníbal Cardoso Bittencourt (1899-1985), Diretor da ENQ (1951-1962), 1944; à direita, Horácio Cintra de Magalhães Macedo (1926-1999), 1966 (acervo do Museu da Química Prof. Athos da Silveira Ramos)

Os laboratórios de aulas experimentais eram, em geral, muito simples (Figura 3), mas todos ofereciam uma estrutura mínima que viabilizava um bom processo de ensino-aprendizagem.



Figura 3. Alguns dos laboratórios da ENQ. Na foto (1), duas alunas em um laboratório de físico-química e os professores (1) Augusto Araújo Lopes Zamith (1915-1990) e (2) Horácio Cintra de Magalhães Macedo, década de 1960 (acervo pessoal); na (2), laboratório de Física Industrial (Operações Unitárias), 1957, no "prédio novo".

Após um período em que o acervo era tido como insuficiente pelos alunos, a Biblioteca da ENQ contava em meados da década de 1960 com um razoável acervo de livros e periódicos. A maioria dos livros era em inglês ou espanhol e havia poucos exemplares por obra. Até essa época a pouca disponibilidade de livros levou muitos professores a elaborarem diferentes apostilas como uma ferramenta didática, mas eles tinham convicção de que não serviam como substituição aos livros, apenas uma forma de amenizar a situação na falta deles. O DA era responsável pela publicação e venda das mesmas (SANTOS, 2013).

Em muitas ocasiões eram elaboradas apostilas não oficiais pelos próprios estudantes, que eram conhecidas como "frangas"; elas continham os conteúdos mimeografados das aulas teóricas (SILVA et al, 2006). As "frangas", além de espelhar a grande criatividade dos alunos, revelavam também uma grande solidariedade e o espírito de cooperação entre eles.

A atividade mais tradicional da ENQ envolvendo todos os segmentos universitários era a comemoração de seu aniversário (23 de julho), quando acontecia a Semana da Escola, e que perdura até hoje. Além das atividades de cunho acadêmico (palestras, cursos, cerimônias), eram organizadas competições esportivas (a olimpíada, organizada pela AAA).

Havia a Exposição de Indústrias, com participação de diversas empresas do setor. Esta exposição despertava o interesse de muitos alunos dos cursos dos ensinos médio e fundamental (ginasial) (SANTOS, 2013; SILVA et al, 2006). O tradicional baile comemorativo encerrava as atividades da Semana.

O VESTIBULAR DE ACESSO A ENQ

Segundo os Anuários de 1957 e de 1958 (os primeiros publicados pela ENQ), o candidato era

submetido ao concurso de habilitação com provas de Matemática, Física, Química e prova gráfica de Desenho. Todas elas tinham caráter eliminatório, e a nota mínima era 5 (ENQ 1958, 1959).

Na UB cada Faculdade ou Escola organizava os seus próprios vestibulares da forma e em época que eram determinados internamente; o vestibular somente se unificou no fim dos anos 1960. No caso da ENQ, seu vestibular era prestado em fevereiro e era referenciado como um dos mais difíceis da universidade.

Os alunos costumavam satirizar a dificuldade em todas as provas de acesso a ENQ: “Encontramos na estatística dos vestibulares um motivo de preocupação. O nível baixo dos alunos ou as provas excessivamente difíceis (não sabemos ao certo), durante vários anos, formaram uma lenda de 'incrível dificuldade' do exame vestibular, o que desviava as pretensões dos poucos que aprendiam a fraca propaganda da Escola e da profissão.” (EDITORIAL, 1959).

O ano de 1963 foi o primeiro onde ingressaram na ENQ os alunos que eram denominados como “excedentes”. O vestibular de 1963 ampliou a oferta de 60 para 80 vagas. Pouco tempo depois, foram admitidos mais 100 alunos que obtiveram êxito em todas as provas prestadas, mas não haviam sido classificados. Em 1964, o número de vagas subiu para 200.

Esta política de ampliação do número de vagas, de certa forma, era caracterizada como um êxito da luta pelo aumento de vagas na Universidade liderada pela União Nacional dos Estudantes (UNE), com o apoio da sociedade, na busca por uma população universitária mais representativa (ASSOCIAÇÃO DOS EX-ALUNOS DA EQ, 1986).

Nos anos seguintes, esta política se tornou um instrumento do governo militar, onde o número de alunos excedentes admitidos oscilava de acordo com seus interesses (SANTOS, 2013; ASSOCIAÇÃO DOS EX-ALUNOS DA EQ, 1986).

A CONSOLIDAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

No seio da ENQ, após um intenso processo de discussão envolvendo professores e alunos iniciada em 1944, a campanha encampada pela diplomação de engenheiros químicos terminou vitoriosa. A implementação de novas cadeiras e a formulação de uma nova seriação de disciplinas vieram a encorpar o curso de Engenharia Química, colocado em prática a partir de 1952 (SILVA et al, 2006).

Vencida a primeira etapa de criação do novo curso, muitos desafios e perspectivas estavam colocados. O novo curso criado buscava atender às aspirações da época frente ao desenvolvimento industrial do país (RAMOS, 1955).

A partir da década de 1950, instalaram-se no Brasil várias subsidiárias de grandes empresas químicas estrangeiras ou ampliaram os parques industriais já existentes, atraídas por um mercado interno em expansão, dentre as quais a Johnson & Johnson (1954), a BASF (1959) além das empresas Hoechst, Merck e Dupont. A Rhodia iniciou em Santo André (estado de São Paulo) a produção de fios e fibras de nylon (1955), e a Bayer iniciou a fabricação de produtos químicos diversos em Belford Roxo, município do estado do Rio de Janeiro (1958). O mercado para profissionais de química se expandia rapidamente.

A Figura 4 mostra o número de alunos formados entre 1953 e 1968 pela ENQ (ASSOCIAÇÃO DOS EX-ALUNOS DA EQ, 1986). Até 1957 ocorreu uma diminuição e a partir daí notou-se um aumento expressivo do número de formandos. Muitos químicos industriais retornaram a ENQ para obter o título de engenheiro químico, bastando cursar as disciplinas adicionais. A distinção entre os formandos dos dois cursos se refletia nas atribuições conferidas a cada uma dessas profissões, por ocasião da Lei 2800 de

18 de junho de 1956 (SANTOS, 2013), mais amplas no caso do engenheiro químico.

A década de 1960 foi marcada pelo surgimento e o gradual fortalecimento da petroquímica no Brasil. Naquela época a Petrobras (criada através da Lei 2.004, de 3 de outubro de 1953, que estabelecia o monopólio estatal sobre a produção, importação e refino de petróleo) ampliava a produção, com o desenvolvimento de novos campos no Nordeste e a construção de refinarias por todo o território nacional, além de uma ampla infraestrutura de transporte (dutos e terminais). A crescente indústria do petróleo demandava quantos engenheiros químicos houvesse. Calcula-se que a Petrobras absorveu 40% dos profissionais formados pela ENQ entre 1953 e 1968 (SANTOS, 2013; AFONSO e SANTOS, 2009).

A formação de especialistas em refino de petróleo no Brasil tem início com o Setor de Supervisão e Aperfeiçoamento Técnico do antigo Conselho Nacional do Petróleo (CNP), do qual se originou o Centro de Aperfeiçoamento e Pesquisas do Petróleo (CENAP, que incluía um setor de análise e pesquisas), criado em 1955 e localizado também na Praia Vermelha, vizinho a ENQ. Esse centro evoluiria em 1966 para o Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Melo (Cenpes/Petrobras), localizado desde 1973 na Ilha do Fundão, Rio de Janeiro. O esforço de incorporar a tecnologia do refino e de formar pessoal capaz de operar a empresa foi a base de formação de toda uma geração de engenheiros químicos que o Brasil até então não conhecera (SANTOS, 2013; SOARES, 2002; ASSOCIAÇÃO DOS EX-ALUNOS DA EQ, 1986).

Com a criação da Petroquisa (no estado do Rio de Janeiro) e o desenvolvimento do Parque de Refino de Petróleo no país, algumas mudanças em certas disciplinas do curso de Engenharia Química da ENQ foram realizadas visando ao atendimento dessa demanda frente os avanços tecnológicos da

época. As disciplinas de Tecnologias Orgânicas passaram a ter uma maior ênfase em Petroquímica como a abordagem da Tecnologia de Refino de Petróleo (SANTOS, 2013; ASSOCIAÇÃO DOS EX-ALUNOS DA EQ, 1986).

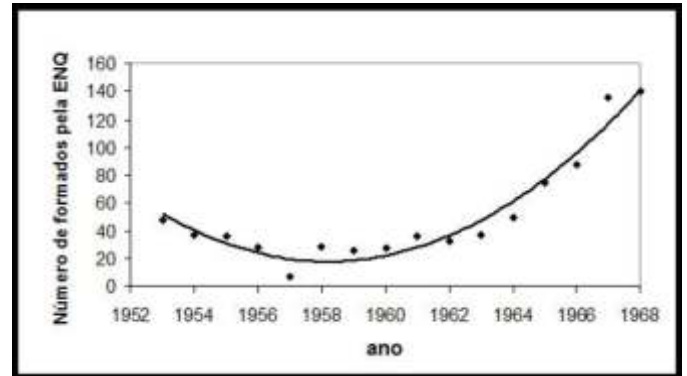


Figura 4. Número de formandos pela ENQ no período entre 1953 e 1968 (ASSOCIAÇÃO DOS EX-ALUNOS DA EQ, 1986)

A RETOMADA DO CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL (1958)

Em 1952, a ENQ interrompeu o curso de Química Industrial, porém garantindo a permanência nesse curso aos que já estavam matriculados nele. Aparentemente, a criação do curso de Engenharia Química parecia suprimir a necessidade da formação de químicos industriais: a estrutura curricular do novo curso se equiparava às melhores instituições de ensino internacionais daquela época (ENQ, 1959).

O corpo discente comentou a respeito da reativação do curso de Química Industrial: “A indústria necessita tanto de engenheiros químicos como de químicos industriais. (...) Em 1957, por sugestão dos alunos, representados por seu Diretório, à direção da Escola, voltou-se a pensar na formação dos dois profissionais” (EDITORIAL, 1960). Nesse ano, havia um único aluno remanescente matriculado em Química Industrial, facilitando a decisão de retomar esse curso. A Tabela 1 mostra as disciplinas pertinentes aos dois cursos após a reforma curricular de 1957, que oficializou

a retomada do curso de Química Industrial no ano seguinte (ENQ, 1959). Este curso era estruturado em quatro anos. As principais alterações nas disciplinas do curso de Engenharia Química em relação à primeira versão de 1953 eram: a disciplina de Físico-Química passava do 3º para o 2º ano, a disciplina referente à Eletricidade era deslocada do 2º para o 3º ano, a disciplina de Física Industrial, antes ministradas em dois anos (3º e 4º ano como Física Industrial I e II respectivamente), passava a ser cursada apenas no 3º ano; no 5º ano foi inserida a disciplina Metalurgia e Metalografia, a disciplina de Higiene Industrial passou do 5º ano para o 4º ano, e foi inserida a disciplina Aparelhos e Operações Industriais no 4º ano.

Essa alteração curricular explica o pequeno número de formandos em 1957 (Figura 4). O curso de Química Industrial foi novamente desativado em 1973. A justificativa era a necessidade da formação de um maior número de engenheiros químicos para atender à implantação de polos petroquímicos na ocasião (SANTOS, 2013; IBP, 1976; SILVEIRA, 1986).

Tabela 1.

Disciplinas dos cursos da ENQ em 1958 (ENQ, 1959)

Ano	Química Industrial	Engenharia Química
Primeiro	Matemática Superior, Física, Química Inorgânica e Química Analítica Qualitativa.	Matemática Superior, Física Experimental, Química Inorgânica, Química Analítica Qualitativa e Geometria Descritiva, Perspectiva e Desenho Técnico
Segundo	Química Analítica Quantitativa, Físico-Química e Química Orgânica (1 cadeira)	Química Analítica Quantitativa, Físico-Química e Química Orgânica (1ª cadeira), Mecânica Aplicada-Resistência dos Materiais
Terceiro	Química Orgânica (2 cadeira), Elementos de Microbiologia-Tecnologia das Fermentações e Física Industrial	Química Orgânica (2ª cadeira), Mineralogia e Geologia Econômica, Física Industrial e Eletricidade e suas Aplicações
Quarto	Tecnologia Inorgânica, Tecnologia Orgânica e Economia das Indústrias	Análise Orgânica, Aparelhos e Operações Industriais, Microbiologia Industrial e Higiene Industrial
Quinto	-	Tecnologia Inorgânica, Tecnologia Orgânica, Economia das Indústrias e Metalurgia - Metalografia.

OS CURSOS DE ESPECIALIZAÇÃO E DE APERFEIÇOAMENTO DA ENQ

Além dos cursos regulares de Química Industrial e Engenharia Química, a ENQ também oferecia cursos de especialização, aperfeiçoamento e extracurriculares. Os cursos de especialização eram destinados ao estudo aprofundado das disciplinas ou de seus domínios. Os cursos de aperfeiçoamento visavam à revisão e ao estudo mais intensivo de um grupo de disciplinas.

Um dos mais bem-sucedidos cursos desse tipo foi “Aperfeiçoamento de Técnicas Microbiológicas”, ministrado em 1957, que contou com o apoio da CAPES e produziu importantes trabalhos na área através de um programa de pesquisa. Um dos docentes era o professor Onorato Verona (1904-1988), do Instituto de Microbiologia Agrária e Técnica, da Universidade de Pisa (ENQ, 1958). Muitas dos resultados das práticas experimentais do curso foram reunidos nos “Arquivos de Fermentação”, publicação da cadeira de Microbiologia Industrial.

Ainda em 1957 foi oferecido o curso de Bases Quânticas da Teoria de Valência, pelo professor José Leite Lopes (1918-2006), da Faculdade Nacional de Filosofia (FNFfi) e do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Este curso foi patrocinado pela Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC) (SANTOS, 2013).

Em 1958, a ENQ ministrou os seguintes cursos: Especialização de Físico-Química, que era coordenada pelo professor Augusto Araújo Lopes Zamith; especialização de Química Analítica, coordenada pelo professor Alcides Caldas; Prática de Engenharia Nuclear, organizado pela Escola Técnica do Exército; e o curso de Planejamento e Projeto de Indústrias Químicas, coordenado pelo professor Bernardo José Guimarães Mascarenhas (1924-2006) (ENQ, 1959).

Em 1961, registra-se ainda a existência de dois cursos extracurriculares que funcionavam aos

sábados: Matemática e Corantes (BARBOSA, 1961).

PANORAMA DA ENGENHARIA QUÍMICA NO BRASIL EM 1965

Em 1965, a CAPES editou uma publicação (CAPES, 1965) onde se traçou o perfil do ensino no Brasil naquela época. A Tabela 2 mostra que os alunos matriculados em cursos de Engenharia Química/Química Industrial eram bastante numerosos, espelhando o contexto de mercado e o desenvolvimento desse segmento produtivo no país naquele momento. A década de 1960 (e o início dos anos 1970) pode ser visto como um período muito favorável à engenharia química no contexto nacional.

Ao contrário do que ocorre hoje, o número de estabelecimentos que ministravam cursos de Engenharia Química/Química Industrial era restrito

e, dentre estes, a ENQ/UB continha o maior quadro discente individual por instituição, seguida pela UFPR. Observa-se uma grande dominância de instituições públicas. Instituições como IME, UNICAMP, UFPB, UFRN, UFSC, UFSCar e outras começaram a ministrar seus cursos de Engenharia Química em anos posteriores àqueles abrangidos pela tabela.

No caso particular da ENQ, o número de alunos inscritos em 1965 (258) era quase 80% maior do que em 1958 (144). O respaldo dos cursos da ENQ pode ser atestado pelo elevado número de formando oriundo de outros estados da federação (~35%) (CAPES, 1965), embora não haja uma especificação de tais origens. Além da qualidade de seu curso (ENQ, 1959; SILVA et al, 2006), outro ponto destacado à época era a formação em química que os alunos recebiam, considerada modelar (COSTA NETO, 1983).

Tabela 2
Sinopse da engenharia química no Brasil em 1965 (CAPES, 1965)

Unidade	Número de Cursos	Número de alunos matriculados em 1965	
		TOTAL	MULHERES
UFPA	1	44	13
UFC	1	41	-
UFPE	2	105	17
UFBA	1	59	3
UFMG	1	59	8
UFRJ	2	258	32
USP	1	97	8
UFPR	1	253	16
UFRGS	1	96	10
Estabelecimentos Isolados			
<i>do Ensino Público</i>	2	88	16
Sergipe	1	48	12
Rio Grande do Sul	1	40	4
<i>do Ensino Privado</i>	3	202	6
Pernambuco	1	10	0
São Paulo	2	192	6

De 1934 a 1957 foram diplomados pela ENQ 598 químicos industriais, sendo 476 do gênero masculino e 122 do gênero feminino; 121 engenheiros químicos, sendo 98 do gênero masculino e 23 do gênero feminino; 127 químicos industriais obtiveram o título de engenheiro químico, após prestação de exames complementares, sendo 103 do gênero masculino e 24 do gênero feminino (ENQ, 1959).

A Tabela 3 resume o número de profissionais homens e mulheres formados pela ENQ. Percebe-se o quão baixo era a participação de mulheres no

corpo discente da ENQ, chegando até em 1955 não haver nenhuma engenheira química ou química industrial formada. Isto nada mais era do que um reflexo da sociedade brasileira daquela época, que encarava a mulher como a profissional do lar, e quando ingressava em uma universidade se enquadrava nos cursos rotulados como mais apropriados, como na área de saúde e educação, sendo bastante reduzida a sua participação em ciências exatas, configurando a clássica divisão sexual do trabalho.

Tabela 3
Número de homens e mulheres formados pela ENQ (1953-1968)
(ENQ, 1959, SILVA et al, 2006)

Ano	Engenheiros Químicos e/ou Químicos Industriais	Engenheiras Químicas e/ou Químicas Industriais (%)	Total
1953	43	5 (10%)	48
1954	28	8 (22%)	36
1955	36	0 (0%)	36
1956	18	10 (35%)	28
1957	6	1 (14%)	7
1958	22	7 (24%)	29
1959	20	6 (23%)	26
1960	24	4 (14%)	28
1961	31	5 (14%)	36
1962	28	4 (12%)	32
1963	34	3 (8%)	37
1964	43	7 (14%)	50
1965	71	3 (4%)	74
1966	74	13 (1,5%)	87
1967	110	26 (19%)	136
1968	125	14 (1%)	139

Era notória a ausência de mulheres entres os professores catedráticos (ENQ, 1958, 1959). Porém, na década de 1960, é importante citar a atuação de quatro profissionais mulheres nas áreas de ensino e pesquisa na ENQ: Hebe Martelli (1917-

2013, bioquímica e microbiologia), Anita Panek (1933-, bioquímica), Aida Espínola (1920-2015, química mineral e analítica) e Eloísa Biasotto Mano (1924-, química orgânica e polímeros), todas professoras adjuntas ou assistentes.

ACRIAÇÃO DE CURSOS DE PÓS-GRADUAÇÃO

A valorização do professor-pesquisador, o estabelecimento de uma carreira docente e a progressiva exigência de titulação como parte da qualificação dos professores foram introduzidas através da Reforma Universitária, fortalecendo a pós-graduação. No início da década de 1960, a pós-graduação, mesmo tendo sido referenciada na Lei de Diretrizes e Bases (LDB) de 1961 (Lei 4024/61), apresentava ainda uma falta de uniformidade das regras, das concepções e das estruturas dos cursos (CUNHA, 1983. NUSSENZVEIG, 2004).

As pós-graduações em química e em engenharia química no seio do Instituto de Química da UB

No início dos anos 1960 o parque industrial brasileiro estava ainda em estágio de estruturação e as escolas de engenharia atuavam somente em cursos de graduação, com corpo docente formado por professores catedráticos que lecionavam em tempo parcial e com forte ligação com a atuação profissional na indústria e em outros segmentos não acadêmicos, pois, à época, não havia exigência de carga horária de 40 h semanais e dedicação exclusiva (SANTOS, 2013; AFONSO e SANTOS, 2009).

Integrantes do corpo docente da ENQ ocuparam posições de destaque no desenrolar dos eventos, com implicações que ultrapassaram a esfera da ENQ.

O primeiro esquema para a implantação do curso de Pós-Graduação de Engenharia Química resultou da viagem de uma comissão, credenciada pela Congregação da Escola Nacional de Química da UB aos Estados Unidos, em dezembro de 1960. As visitas efetuadas às Universidades de Houston, Rice, Califórnia (Los Angeles e Berkeley), Stanford, California Institute of Technology, Minnesota, Michigan e Massachusetts Institute of Technology mostraram a importância dos cursos de pós-graduação no preparo de pesquisadores,

professores e engenheiros criadores e, também, o efeito benéfico que os cursos de pós-graduação teriam nos cursos de formação, tornando-os mais atualizados (AFONSO e SANTOS, 2009). Este esquema preliminar foi apresentado ao seminário "Reforma Universitária e o Ensino de Engenharia", conduzido pelo Clube de Engenharia do Rio de Janeiro, em dezembro de 1961 (AFONSO e SANTOS, 2009; SOARES, 2002).

Dois anos antes, fora criado o Instituto de Química (IQ/UB) (AFONSO e SANTOS, 2009; FÁVERO, 2000a, b), resultado da conjugação de esforços do Departamento de Química da Faculdade Nacional de Filosofia (FNFi) com a ENQ, e contou com a colaboração da Faculdade Nacional de Medicina (FNM) e da Escola Nacional de Engenharia (ENE). A ENQ foi indicada na Resolução n 4/59 da Reitoria da UB como sede administrativa provisória do recém-criado Instituto. Os principais colaboradores externos foram: CAPES, CNPq, BNDE (Banco de Desenvolvimento Econômico do Ministério do Planejamento, atual BNDES), Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID), Fundação Rockefeller, British Council, Organização dos Estados Americanos, Petrobras, Agency for International Development e Fundação Ford.

As atividades no Instituto foram distribuídas em seis divisões: Química Inorgânica; Química Orgânica; Química Tecnológica; Físico-Química; Bioquímica; Engenharia Química. Esta última divisão teve papel primordial no início das atividades do IQ, na pessoa do professor Alberto Luiz Galvão Coimbra (1923-). Ele, então lotado na ENQ, aproveitando a decisão da Organização dos Estados Americanos (OEA) de apoiar convênios entre a Universidade de Houston (Texas) e a América Latina em áreas incluindo a Engenharia Química, obteve em 1960 três bolsas de estudo para seus alunos estudarem nessa Universidade, para onde Frank Tiller (1917-2006), personagem central da articulação externa que auxiliou na implementação do IQ, havia se transferido para

dirigir o Departamento de Química. A divisão de Engenharia Química do IQ era o projeto de implementação de uma pós-graduação em Engenharia Química no país nos moldes norte-americanos (MASSARANI et al, 2002).

As atividades na Divisão de Engenharia Química tiveram início em agosto de 1962, através de cursos curtos e intensivos sobre camada limite e turbulência, escoamento através de leitos porosos e programação para computadores digitais. Estes cursos foram apoiados em conjunto pela OEA, IQ/UB, Universidade de Houston e CNPq. O objetivo desses cursos era de divulgar as atividades que se iniciariam no ano seguinte. Em 1963, as Divisões de Química Orgânica, Engenharia Química, Bioquímica e Química Tecnológica iniciaram suas atividades acadêmicas propriamente ditas. Tinham início os primeiros Programas de Mestrado em Química e em Engenharia do Brasil, tendo o apoio financeiro do BNDE. Os auxílios da OEA e da Fundação Rockefeller permitiram a vinda de quatro professores da Universidade de Houston (SOARES, 2002; STELA e GRACIANI, 1982).

Coube a Nelson Trevisan defender a primeira dissertação de mestrado, em 29 de janeiro de 1964. O título foi "*Adsorção Física: Teoria e Modelo*" e seu orientador o Prof. Augusto Araújo Lopes Zamith. Até o mês de maio desse ano tinham sido defendidas as dissertações dos outros sete alunos da primeira turma de pós-graduação em engenharia química (AFONSO e SANTOS, 2009). A primeira defesa de dissertação em química orgânica ocorreu em dezembro de 1964 (AFONSO e SANTOS, 2009).

A importância do IQ/UB na acolhida do projeto de pós-graduação em Engenharia Química foi decisiva visto que ele serviu de abrigo e embrião de outros que vieram se estender a diversas especialidades da engenharia, da administração e do planejamento urbano (AFONSO e SANTOS, 2009; MASSARANI et al, 2002; STELA e GRACIANI, 1982). Em 1965, a reunião dos cursos de pós-graduação em Engenharia existentes – o de

Engenharia Química do IQ/UB e o de Engenharia Mecânica da ENE – concretizou a criação da atual COPPE (Instituto Alberto Luiz Galvão Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia) (AFONSO e SANTOS, 2009; MASSARANI et al, 2002; COPPE, 1968, 1969).

A primeira pós-graduação própria da ENQ: Tecnologia de Processos Químicos

As atividades de pós-graduação na ENQ em si tiveram início em 1965, com a denominação *Tecnologia dos Processos Químicos*. Os Professores Raymundo Augusto de Castro Moniz de Aragão, Hebe Labarthe Martelli, Vitalis Moritz, José Augusto Rosemberg e Francisca Pessôa de França formaram o núcleo inicial. Cabe ressaltar os aspectos de pioneirismo e vanguarda das pesquisas voltadas para a área biotecnológica naquela época (SANTOS, 2013).

Esse curso de pós-graduação tinha duas subáreas: tecnologia de processos orgânicos e tecnologia de processos bioquímicos. A primeira estava ligada ao professor Kurt Politzer (1922-2010), conhecido como um "empresário-professor" que dividia o seu tempo dando aulas na EQ e o trabalho na sua empresa que fabricava sorbitol ((2S,3R,4R,5R)-hexano-1,2,3,4,5,6-hexol, obtido a partir da hidrogenação da glicose). Este docente teve papel importante na implantação do Cenpes/Petrobras (SILVEIRA, 1986). Um professor americano, Paul Charles Panagiotakos (1903-1983), que também era empresário, foi convidado pelo professor Politzer para dar aulas da disciplina de Tecnologia Orgânica na ENQ. Panagiotakos tinha uma grande experiência em atividades de laboratório e muito contribuiu para o ensino prático dessa disciplina. Durante um ano ele orientou trabalhos experimentais ligados às recém-intencionadas atividades de pós-graduação na área de processos orgânicos. Por conta da não renovação de sua bolsa da CAPES, o professor Panagiotakos acabou voltando para os EUA.

Com isso, os alunos não prosseguiram seus trabalhos, e somente um único aluno defendeu sua dissertação – Luiz Eduardo Martins Taddei – com o tema: “Produção de Dextrose de Alta Qualidade a Partir de Amido de Mandioca sem Cristalização”, em 8 de novembro de 1969. Com isso, findou as atividades de pós-graduação na área de tecnologia de processos orgânicos. A partir daí, a pós-graduação passou a se dedicar somente à área de tecnologia de processos bioquímicos, vinculada até hoje ao Departamento de Engenharia Bioquímica e se manteria como único programa de pós-graduação na Escola de Química até 1992.

O CORPO DISCENTE DA ENQ

A ENQ era tida como uma das menores unidades da UB. Entretanto, as características de sua formação e a forte inserção de seus alunos nos movimentos que levaram à reformulação de seus cursos (SILVEIRA, 1986) levaram a uma relação muito intensa entre o corpo discente e os corpos docente e técnico-administrativo da ENQ até a década de 1960 (SANTOS, 2013; AFONSO e SANTOS, 2009; EDITORIAL, 1960; BARBOSA, 1961). As numerosas atividades extraclasse criadas pelos próprios alunos (cursos pré-vestibular, educação de adultos, visitas a escolas de ensino médio, competições esportivas, grupos teatral e de fotografia, cineclube, grupo de estudo de problemas brasileiros) frequentemente com o apoio de professores da ENQ, eram uma forma de participar da intensa atividade política e cultural que o Brasil vivia na época, sendo o Rio de Janeiro um dos principais locais onde ela se desenrolava, pois fora a capital do país até abril de 1960.

Talvez a participação mais marcante do corpo discente da ENQ na sua rotina tenha sido as publicações de seu diretório acadêmico, entre as décadas de 1940 e 1960. Com características de um periódico científico, a Revista Química (Figura 5), editada entre 1945 e 1960, foi a publicação mais marcante do DA da ENQ. Suas edições eram

elaboradas pelos próprios alunos com a consultoria de professores de grande peso em suas áreas de atuação como: Alcides Caldas, Athos da Silveira Ramos, Horácio Cintra Macedo, Augusto Araújo Lopes Zamith, Otilio Guernelli, Raimundo Moniz de Aragão, Jacques Abulafia Danon e Alberto Luís Galvão Coimbra. O primeiro exemplar, de janeiro de 1945, trazia entre outras notícias, uma carta-resposta da American Chemical Society (ACS) autorizando o Diretório a publicar em sua nova revista os artigos que fossem publicados pela ACS até o final daquele ano (ACS, 1945). Este periódico serviu em muito para expor como os estudantes se posicionavam diante de questões e desafios, suas expectativas e as vitórias conquistadas pela ENQ, e como importante veículo de comunicação na área de química, pois muitos trabalhos científicos foram divulgados na revista.

Através dela, o DA publicou diversos artigos relacionados com a mudança do curso de Química Industrial para Engenharia Química (CUNHA, 1947; SIMÕES FILHO, 1947; TILLER, 1948; CUNHA, 1949). Nesses artigos, os autores apontavam a necessidade de a ENQ conferir o título de engenheiro químico para seus alunos. Para isso, comparavam o ensino da Escola com o de outras universidades nacionais e estrangeiras (SILVA et al, 2006), faziam pesquisas de opinião e discutiam sobre a situação do país à luz do desenvolvimento tecnológico, das necessidades econômicas, do desenvolvimento do ensino de Química e das perspectivas futuras, particularmente a inserção no mercado de trabalho (SIMÕES FILHO, 1947; CUNHA, 1949).

A Revista Química trazia em suas edições o noticiário de muitas empresas, o levantamento econômico de produção de insumos químicos no Brasil, dados sobre a Petrobras, consumo interno e exportação de muitos produtos químicos. Ela também noticiava eventos sociais, estágios, intercâmbios, fatos acadêmicos e as atividades esportivas da AAA. Algumas edições também

traziam notícias do Sindicato dos Químicos, mostrando o alto grau de articulação e dedicação dos editores e colaboradores da revista.

Por conta da organização e seu conteúdo, a Revista Química tornou-se um importante veículo de comunicação para a Química no país em seu tempo, chegando até mesmo a ser distribuída em todos os continentes. A tiragem chegou a 3 mil exemplares. A revista era editada e produzida sem fins lucrativos e mantida basicamente pelas assinaturas e por anúncios de empresas nacionais e multinacionais do setor químico e ainda prestadores de serviços. O último número circulou em outubro de 1960, e o seu fim foi por razões de ordem econômica, uma vez que faltava patrocínio para a manutenção da revista. Após o fim da Revista Química, os resultados das atividades experimentais de vários professores e alunos vieram a ser publicados no periódico Anais da Associação Brasileira de Química (ABQ) (GENTIL e MIRANDA, 1960; PANEK e LEIBSOHN, 1960; MARTELLI, 1961; MILFONT JR. et al, 1966).

Além da Revista Química, o DA editou

publicações de cunho social, como o “O Tio-feno – Sai Quando Pode”, lançado em 1951 e interrompido em 1965 devido ao fechamento do DA no período da ditadura militar. A questão curricular e o papel do Engenheiro Químico e do Químico Industrial também eram constantemente discutidos. A preocupação no estabelecimento de fronteiras e interfaces de atuação entre os diversos profissionais da química e também entre os de Engenharia Química e os de outras engenharias fizeram parte por um longo tempo dos debates promovidos pelos estudantes. Eles sugeriram a criação de uma comissão permanente para redigir propaganda nos diferentes meios de comunicação esclarecendo os fatos e evidenciando as diferenças entre os profissionais, estendendo-se esta campanha às outras Escolas Superiores de Química do país, e ainda sugeriram a criação de um “Código de Ética Profissional” (DAEQ, 1962), que veio a ser efetivamente publicado pelo Conselho Federal de Química através da Resolução Ordinária 927, de 11/11/1970.



Figura 5. Frontispícios da Revista Química. Da esquerda para a direita: Volume 1, número 2, junho de 1945; ao centro, volume 7, números 1-3, abril-dezembro de 1951; à direita, número 39, setembro-outubro de 1960 (último número). Acervo do Museu da Química Prof. Athos da Silveira Ramos

A CRIAÇÃO DOS INSTITUTOS BÁSICOS: A PERDA DE DISCIPLINAS E DE PROFESSORES DA ENQ

Em 1965, o presidente Castelo Branco

encaminhou projeto uniformizando a denominação das universidades e escolas técnicas federais. Por força das Leis 4.759 (20 de agosto de 1965) e 4.831 (5 de novembro de 1965), a UB passou a se chamar

chamar Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ); com a supressão da denominação “nacional” de suas unidades, a Escola Nacional de Química passou ser denominada Escola de Química (EQ). Com a reestruturação da UFRJ por meio do Decreto 60.455-A (13 de março de 1967), a EQ constitui desde essa data uma das unidades do Centro de Tecnologia (FÁVERO, 2000a, b).

Em seguida, como consequência da Reforma Universitária instituída em 1968 (Lei 5.540, 28/11/1968), os cursos de Engenharia Química e Química Industrial foram transformados do regime seriado em cursos compostos por créditos e requisitos, com disciplinas semestrais, e divididos nos chamados ciclos básico e profissional. À EQ couberam as disciplinas do ciclo profissional, mantendo os professores das disciplinas de Física Industrial e de Operações Unitárias (que constituem hoje o Departamento de Engenharia Química), das disciplinas de Tecnologias Orgânicas e Inorgânicas (atualmente Departamentos de Processos Orgânicos e Inorgânicos, respectivamente) e parte do corpo docente das disciplinas de Microbiologia e Tecnologia das Fermentações (atual Departamento de Engenharia Bioquímica). As antigas disciplinas do ensino básico foram desligadas da EQ e incorporadas aos recém-criados institutos do Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza: Instituto de Matemática (IM), Instituto de Química (IQ), e Instituto de Física (IF) (FÁVERO, 2000b). Em particular, o IQ, com a Reforma Universitária de 1968, incorporou as disciplinas de Química que se encontravam distribuídas na UFRJ em diversos cursos (engenharias, farmácia, química, licenciatura em química, geociências) (MASSENA e SANTOS, 2009). A Unidade que mais transferiu docentes para o IQ foi a própria Escola de Química, fato explicável pela natureza de seu curso (MASSENA e SANTOS, 2009).

Assim, houve a inevitável cessão de recursos humanos, de disciplinas e de laboratórios. Na época, todos sentiram inicialmente de forma

negativa o impacto da separação e da transferência de professores (SANTOS, 2013; ASSOCIAÇÃO DOS EX-ALUNOS DA EQ, 1986). Passado o impacto inicial, os que permaneceram na EQ começaram um processo de reestruturação da Escola para compensar a desagregação ocorrida (SANTOS, 2013; ASSOCIAÇÃO DOS EX-ALUNOS DA EQ, 1986). O fim do regime seriado também gerou insatisfação entre os estudantes que consideravam melhor esse sistema, uma vez que promovia maior cooperação entre os membros da turma e uma maior união entre eles (ASSOCIAÇÃO DOS EX-ALUNOS DA EQ, 1986; MASSENA e SANTOS, 2009). Em depoimento, Otto Perroni, formado em Química Industrial pela ENQ em 1951 e em Engenharia Química em 1955, disse: “*Sistema seriado, com aulas comuns a toda a turma durante o ano todo, curso em tempo integral, semana de seis dias e menos de duzentos alunos na Escola inteira; o resultado não poderia ser outro: união. Os estudantes de hoje, que usam o sistema de créditos, talvez não consigam imaginar o que seja o tal espírito de turma*” (ASSOCIAÇÃO DOS EX-ALUNOS DAEQ, 1986).

DA ZONA SUL À ZONA NORTE

A ideia da construção de um campus único que concentrasse as atividades da então UB data de 1935 (CUNHA, 1988). Após anos de estudos (de 1935 a 1945) elaborados por diversas comissões, em 1948 optou-se por situar a cidade universitária em uma ilha artificial na Baía de Guanabara, no Estuário de Manguinhos, na Enseada de Inhaúma - formada pelos rios Jacaré, Farias e Timbó. Assim, no período de 1949 a 1952, oito ilhas (Cabras, Pindaí do Ferreira, Pindaí do França, Baiacu, Fundão, Catalão, Bom Jesus e Sapucaia) foram interligadas, totalizando uma superfície de 4,8 milhões de metros quadrados (FÁVERO, 2000a, b).

Em 1959, o presidente Juscelino Kubitschek (1902-1976) denominou, através do Decreto 47.535, a ilha resultante da fusão do

arquipélago original de Ilha da Cidade Universitária da Universidade do Brasil (hoje conhecido como Ilha do Fundão). Iniciadas em 1949, as obras evoluíram lentamente até que, em 7 de setembro de 1972, o então presidente Emílio Garrastazu Médici (1905-1985), nas comemorações do Sesquicentenário da Independência, “concluía” oficialmente a construção da Cidade após sucessivos anos de paralisações (CUNHA, 1988; GERMANO, 1993).

A primeira turma da EQ a iniciar seu curso na nova Cidade Universitária ingressou no vestibular de 1969 (SANTOS, 2013). Alguns equipamentos começaram a ser transferidos da Praia Vermelha de forma precária. A pós-graduação começou a se mudar em 1972, e esse processo durou dois anos. A EQ instalou-se no Bloco E e em parte do Bloco I, que na época era um grande galpão, do Centro de Tecnologia da UFRJ (SANTOS, 2013). Nesta passagem da zona sul à zona norte, muita coisa se perdeu: danificação de equipamentos e perda de documentos históricos, mas por outro lado, os professores tinham muita esperança sobre o crescimento de suas atividades, visto o enorme espaço disponível (ASSOCIAÇÃO DOS EX-ALUNOS DAEQ, 1986).

O professor Alcides Caldas dirigia a EQ (outubro de 1971 a outubro de 1975) quando ela se transferiu definitivamente para a Ilha do Fundão (SANTOS, 2013). Ele recebeu com muito pesar a incumbência de mudar-se, pois tinha ciência acerca da precariedade das novas instalações, onde a improvisação era a palavra de ordem (SANTOS, 2013; ASSOCIAÇÃO DOS EX-ALUNOS DA EQ, 1986).

CONCLUSÕES

O período estudado pelo trabalho (1953-1968) foi extremamente marcante na trajetória da Escola Nacional de Química da Universidade do Brasil. Ele representou a afirmação da ENQ como uma instituição de ensino de química de nível superior referenciada nacionalmente, formando um

grande contingente de recursos humanos, absorvidos pelo mercado de trabalho, atendendo às demandas que surgiam com a crescente industrialização do Brasil: o surgimento de empresas dos setores químico e de petróleo, e o desenvolvimento da petroquímica. Outro aspecto favorável foi que ela propiciou as condições ideais para o surgimento da pós-graduação nos moldes hoje vigentes na então Universidade do Brasil, quando abrigou o Instituto de Química com suas linhas de pesquisa em química e engenharia química, vindo a ser os embriões da atual COPPE e da pós-graduação em química no Instituto de Química da UFRJ. Seguindo estas experiências pioneiras, a própria ENQ veio a desenvolver o seu próprio programa de pós-graduação.

A concentração de boa parte de seus cursos, departamentos e unidades da UFRJ no campus da Ilha do Fundão foi fator real de mudanças na Escola de Química. A mudança para um espaço físico bem maior, mas de acesso mais difícil, rompeu as raízes e identidades históricas da Escola. Somando-se a isso a novidade curricular que separou o curso básico e a repressão, característica do momento histórico vigente, quebrou a harmonia que vigia na comunidade da EQ antes das mudanças iniciadas em 1968.

REFERÊNCIAS

- ACS **Carta da American Chemical Society aos editores da Revista Química**, datada de 17 de novembro de 1944. Publicada na Revista Química – Vol.1 – Número 1 – Janeiro de 1945.
- AFONSO, J. C.; SANTOS, N. P. **Instituto de Química da UFRJ – 50 anos**. Rio de Janeiro: Instituto de Química da UFRJ, 2009.
- ASSOCIAÇÃO DOS EX-ALUNOS DA EQ. **Catálogo da Associação e Anuário da Escola de Química 1933/1986**. Rio de Janeiro: Associação dos Ex-Alunos da Escola de Química da UFRJ, 1986.

- BARBOSA, P. E. F. **Cursos Extracurriculares**. Rio de Janeiro: Jornal "O Tio-feno", n° 16, setembro de 1961.
- CAPES **Serviço de Estatística da Educação e Cultura; Sinopse Estatística do Ensino Superior – 1965/1964**. Brasília: Ministério da Educação e Cultura, 1965.
- COPPE **Catálogo de 1968**. Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1967.
- COPPE **Catálogo de 1969**. Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1968.
- COSTANETO, C. **Fortalecimento da Química na UFRJ**. Carta dirigida à Associação dos Ex-Alunos da Escola de Química da UFRJ, 1983, 3 p.
- CUNHA, J. Posição Atual da Química no Brasil. **Revista Química**, v. 3, n. 2, p. 1-2, 1947.
- CUNHA, J. Evolução do Ensino na Escola Nacional de Química. **Revista Química**, v. 5, n. 3, p. 13, 1949.
- CUNHA, L. A. **A universidade crítica – O ensino superior na república populista**. Rio de Janeiro: Francisco Alves, 1983.
- CUNHA, L. A. **A Universidade Reformada**. Rio de Janeiro: Francisco Alves, 1988.
- DAEQ **Regulamentação da Profissão de Químico**. Rio de Janeiro: Diretório Acadêmico da ENQ, 1962.
- EDITORIAL **Oferta e Procura**. Rio de Janeiro: Jornal "O Tio-feno", n° 7, julho de 1959.
- EDITORIAL **Um Editorial**. Rio de Janeiro: Jornal "O Tio-feno", n° 12, setembro de 1960.
- ENQ **Anuário 1957**. Rio de Janeiro: Escola Nacional de Química da Universidade do Brasil, 1958.
- ENQ **Anuário 1958**. Rio de Janeiro: Escola Nacional de Química da Universidade do Brasil, 1959.
- FÁVERO, M. L. A. **Universidade do Brasil: das Origens à Construção**. Rio de Janeiro: UFRJ/INEP, vol. 1, 2000a.
- FÁVERO, M. L. A. **Universidade do Brasil: das Origens à Construção**. Rio de Janeiro: UFRJ/INEP, vol. 2, 2000b.
- GENTIL, V.; MIRANDA, D. P. Identificação de Vanádio. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. XIX, n. 2, p. 73-76, 1960.
- GERMANO, J. W. **Estado Militar e Educação no Brasil**. São Paulo: Cortez, 1993.
- IBP **A Indústria Petroquímica Brasileira**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, 1976.
- MARTELLI, H. Separação dos Análogos Estruturais dos Ácidos Dicarboxílicos do Ciclo de Krebs por Cromatografia em Papel. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. XX, n. 1-4, p. 79-84, 1961.
- MASSARANI, G.; MASSARANI, L.; COSTA, T. **Alberto Coimbra e a COPPE**. Rio de Janeiro: Paralelo, 2002.
- MASSENA, E. P.; SANTOS, N. P. O Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, da pós-graduação à incorporação dos cursos de graduação: uma perspectiva histórica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2238-2248, 2009.
- MILFONT JR., W. N.; CASTRO, M. S. O.; BERSON, S. Preparação de Ácido Láurico por Hidrólise de Laurato de Metila. **Anais da Associação Brasileira de Química**, vol. XXV, n. 1-4, p. 107-116, 1966.
- NUSSENZVEIG, H. M. **Repensando a Universidade**. Rio de Janeiro: UFRJ/COPEA, 2004.
- PANEK, A.; LEIBSOHN, R. Influência do pH nos Valores de Rf de Ácidos Orgânicos em Cromatografia em Papel. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. XIX, n. 3-4, p. 163-172, 1960.
- RAMOS, A. S. Aula inaugural do ano letivo de 1954. **Revista Química**, v. 9, n. 3, p. 12, 1955.
- SANTOS, N. P. **Escola de Química: 80 anos**. Rio de Janeiro: Escola de Química da UFRJ, 2013.
- SILVA, A. P.; SANTOS, N. P.; AFONSO, J. C. A criação do curso de engenharia química na escola nacional de química da universidade do Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 881-888, 2006.
- SILVEIRA, J. P. Cenes – 20 anos. **Revista de Química Industrial**, n. 648, p. 4-5, 1986.
- SIMÕES FILHO, S. A Escola de Química de Pernambuco. **Revista Química**, v. 3, n. 3, p. 3, 1947.
- SOARES, M. S. A. **Educação Superior no Brasil**. Brasília: CAPES, 2002.
- STELA, M.; GRACIANI, S. **O Ensino Superior no Brasil: A Estrutura de Poder na Universidade em Questão**, 2ª ed. Petrópolis: Vozes, 1982.
- TILLER, F. M. A. Engenharia Química nos Estados Unidos. **Revista Química**, v. 4, n. 1, p. 7, 1948.

Estudo da atividade celulolítica de uma linhagem de levedura isolada de fruto do cerrado brasileiro

Study of cellulosic activity by one strain of yeast isolated from Brazilian cerrado fruit

Ana Letícia Silva Coelho¹; Thiago Lucas de Abreu-Lima²; Solange Cristina Carreiro³

¹ Mestranda do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química
Universidade Estadual de Maringá
leticia_alscoelho@hotmail.com

² Professor Adjunto do Laboratório de Cinética e Modelagem de Processos
Universidade Federal do Tocantins

³ Professora Adjunta do Laboratório de Microbiologia Aplicada
Universidade Federal do Tocantins

Submetido em 13/01/2015; Versão revisada em 17/02/2016; Aceito em 18/02/2016

Resumo

Matérias primas lignocelulósicas têm sido utilizadas por alguns países para produção de biocombustíveis, especialmente o etanol de segunda geração. A produção do biocombustível é realizada pela hidrólise de biomassa celulósica com geração de glicose, a qual é fermentada para a produção do etanol. Neste contexto, o estudo teve por objetivo avaliar a capacidade de uma linhagem de levedura, isolada de cagaita, para degradar carboximetilcelulose em diferentes condições de cultivo. Para isto, foram realizados ensaios, variando-se a temperatura e o pH usando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). A atividade celulolítica variou de 0,15 a 0,61 U/mL, verificou-se a influência do pH ao nível de 10% de significância, mas a temperatura não mostrou diferença significativa.

Palavras chave: atividade celulásica, pH, levedura

Abstract

Lignocellulosic raw materials have been used by many countries to produce biofuels such as second-generation ethanol. The efficient breakdown of cellulose to glucose is necessary prior to fermentation. Therefore, the aim of this work was to assess the capacity, of one yeasts strain isolated from cagaita fruit, to degrade carboxymethylcellulose in process conditions. These tests were performed varying temperature and pH, using Central Composite Rotatable Design (CCRD). The cellulolytic activity values observed were between 0.15 and 0.61 U/mL, and only pH showed significant influence over it.

Keywords: cellulolytic activity, pH, yeasts.

INTRODUÇÃO

A importância do uso de microrganismos em processos biotecnológicos reside em cinco importantes características: 1) a grande relação área-volume, que facilita a rápida absorção de

nutrientes necessários para suportar altas taxas metabólicas e de biossíntese; 2) a enorme variedade de reações que são capazes de realizar; 3) a facilidade de adaptação a diferentes condições ambientais, permitindo a transferência das culturas

do substrato natural para o cultivo em laboratório; 4) a fácil manipulação genética *in vivo* ou *in vitro*, aumentando a produção de metabólitos; e 5) a habilidade de produzir enantiômeros específicos ativos, em casos onde a síntese química levaria a uma mistura de enantiômeros ativos e inativos (DEMAIN, 2000).

As leveduras, assim como os fungos filamentosos estão inseridas nos mais diversos ecossistemas, o isolamento destes microrganismos é de grande interesse biotecnológico, uma vez que os mesmos constituem potenciais produtores de enzimas (COSTA; ABREU-LIMA e CARREIRO, 2011).

As enzimas são biocatalizadores de estrutura protéica globular terciária ou quaternária, termolábeis e não dialisáveis, que aceleram muito a velocidade de uma reação química termodinamicamente possível, isto é, atuam reduzindo a barreira energética destas reações. Embora a maioria das enzimas sejam

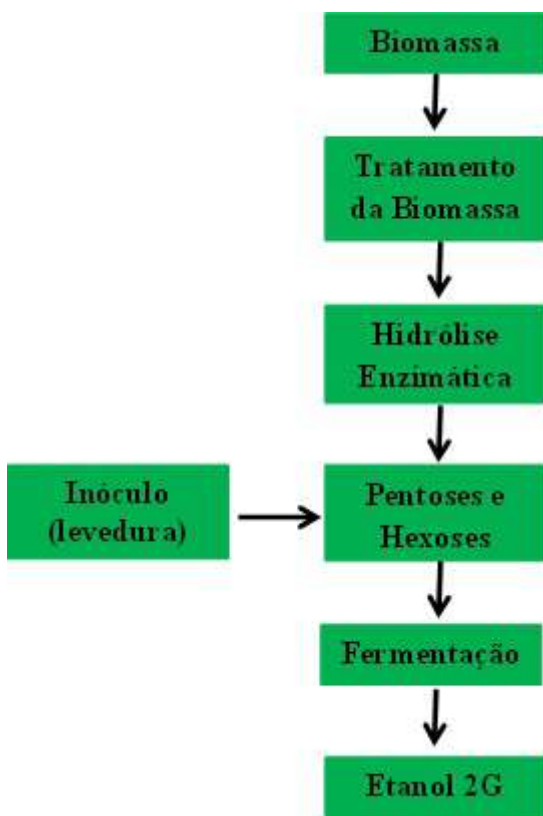
endocelulares, algumas são exocelulares e são excretadas para fora da célula viva (MADZAK, GAILLARDIN e BECKERICH, 2004; PÚGLIA, 2006).

Neste contexto, especial foco tem sido dado às celulases utilizadas na hidrólise de matérias primas lignocelulósicas, que têm sido destinadas por alguns países para produção de biocombustíveis, especialmente o etanol de segunda geração. A produção do biocombustível é realizada pela hidrólise de biomassa celulósica com geração de glicose, a qual é fermentada para a produção do etanol (Figura 1). Diversos processos têm sido desenvolvidos para expansão da produção de bioetanol, uma vez que garante o fornecimento de combustível, reduz problemas de poluição ambiental e não compromete a segurança alimentar (OGEDA e PETRI, 2010).

Numerosas pesquisas estão sendo desenvolvidas a fim de melhorar a digestibilidade química e enzimática da biomassa lignocelulósica para a eficiente conversão da celulose e hemicelulose em etanol. Dentre essas tecnologias, pode-se destacar o baixo custo de tratamentos termoquímicos, o desenvolvimento de enzimas mais eficientes na hidrólise dos polissacarídeos e a busca por microrganismos capazes de fermentar pentoses e hexoses com maior eficiência (NUNES, *et al.*, 2013).

A biomassa celulósica é fundamentalmente constituída de cadeias de celulose (polissacarídeo formado por moléculas de glicose ligadas através de ligações β -1,4-glicosídicas) unidas entre si por ligações de hidrogênio. As fibras celulósicas são revestidas por hemiceluloses (polissacarídeos ramificados formados principalmente por D-xilose com pequenas quantidades de L-arabinose, D-glicose, D-manose, D-galactose, ácido glucurônico e ácido manurônico) e ligninas. As porções celulósicas e hemicelulósicas da biomassa, representando em torno de 40-50% e 20-30% do peso seco das plantas, respectivamente, são polissacarídeos que podem ser hidrolisados à

Figura 1 – Esquema do processo de produção de etanol de segunda geração (2G) a partir de matérias-primas lignocelulósicas



açúcares e, posteriormente, fermentados. As ligninas, quando degradadas a frações de massas molares menores, podem ser utilizadas na fabricação de espumas de poliuretanas, resinas fenólicas e epóxi, como fontes de fenol e etileno, e podem ser convertidas em fibras de carbono (OGEDA e PETRI, 2010).

Diante desse panorama, a hidrólise enzimática constitui-se em um processo mais promissor quando comparada ao tratamento ácido, devido a maior produção de monossacarídeos, uma vez que a celulase catalisa somente as reações de hidrólise, sem que ocorram reações de degradação dos açúcares (SILVA, 2012).

Na natureza, existe uma grande variedade de microrganismos que produzem celulases; apenas alguns são conhecidos como verdadeiros celulolíticos, isto é, são capazes de degradar a celulose natural. Em condições laboratoriais, algodão e papel de filtro, dentre outros, são usados como substratos indutores para a produção de exoglicosidases e para medir a atividade do complexo celulolítico total (ROBSON e CHAMBLISS, 1989).

Celulases são compostas por várias enzimas, sendo três os principais grupos relacionados ao processo de hidrólise: 1) endoglicanases, atuam nas regiões de baixa cristalinidade nas fibras de celulose criando cadeias terminais redutores e não redutores livres; 2) exoglicanases ou celobiohidrolases que degradam a cadeia terminal livre formando unidades de celobiose. Há ainda as enzimas auxiliares que atuam sinergicamente com estes grupos degradando as h e m i c e l u l o s e s , c o m o a s glicouronidases, acetilesterase, xilanase, β -xilosidase, galactomanase e manase (CASTRO e PEREIRA JÚNIOR, 2010).

A hidrólise da celulose por celulases resulta na produção final de glicose. Entretanto, tais enzimas não conseguem penetrar com facilidade a barreira da lignina das células vegetais, dificultando dessa forma, o acesso das mesmas às fibras de

celulose e, por consequência, constitui o principal problema para desencadeamento desse processo de degradação (THIEMANN, *et al.*, 1980).

Além disso, a atividade enzimática pode ser alterada pela presença de efetores, os quais atuam assentindo ou inibindo a ação das enzimas. Estas são sensíveis à concentração H^+ do meio, pois estes elementos atuam transformando os grupos ionizáveis presentes no sítio ativo no qual ocorre a fixação do substrato. Tal como o pH, a variação da temperatura propicia a modificação na estrutura das enzimas. Outrossim, a elevação deste parâmetro tem efeito desnaturante e propicia a transfiguração das estruturas terciária e quaternária de uma conformação ativa à uma desprovida de atividade. Por outro lado, temperaturas baixas não favorecem a desnaturação das enzimas, embora provoquem exímia perda da atividade enzimática (SCRIBAN, 1985).

Ante o exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de linhagens de leveduras isoladas de frutos de cagaita (*Eugenia dysenterica*) para produção de endoglucanase (CMCase).

MATERIAIS E MÉTODOS

Microrganismos

Foram utilizadas 50 linhagens de leveduras isoladas a partir de frutos de cagaita (*Eugenia dysenterica*), as quais fazem parte da coleção de culturas do Laboratório de Microbiologia Aplicada do curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Tocantins. Todas as linhagens foram preservadas a $-20^{\circ}C$ e reativadas em Ágar Sabouroud-glicose (2 % de glicose; 1 % peptona; 0,5 % de extrato de levedura; 1,8 % de ágar; 0,02% de cloranfenicol), pela técnica de estriamento, incubadas a $25^{\circ}C$ por 48 horas.

Produção de enzimas em meio sólido

Com o auxílio da agulha de níquel cromo, as leveduras foram transferidas do meio Ágar

Sabouraud-glicose para o meio sólido específico. As leveduras foram inoculadas em pontos totalizando 9 linhagens por placa. Todos os ensaios foram realizados em duas repetições.

A atividade celulolítica foi testada em meio contendo carboximetilcelulose (0,5 % de carboximetilcelulose - CMC; 2% de glicose; 2% de peptona; 1% de extrato de levedura; 1,8% de ágar), os meios foram incubados a 22°C por vinte dias. Os halos de hidrólise foram evidenciados após coloração das placas com solução de vermelho Congo segundo Maijala, Fagerstedt e Raudaskoski (1991), e os diâmetros aferidos com paquímetro. Os resultados foram dados através de índice enzimático (IE), que é a relação entre o diâmetro do halo e o diâmetro da colônia (HANKIN e ANAGNOSTAKIS, 1975).

A linhagem que apresentou maior potencial para produção através da avaliação dos halos de hidrólise formados foi selecionada para avaliar a produção em meio líquido, através de cultivo submerso em escala laboratorial.

Produção de celulase em cultivo submerso

Para os ensaios de produção de celulase, o pré-inóculo foi obtido em caldo Sabouraud-glicose (5% de glicose), incubado sob agitação a 200 rpm, por 24 horas.

Em seguida, o inóculo foi centrifugado, o sobrenadante desprezado e a biomassa foi ressuspensa em 10 mL de tampão acetato em diferentes valores de pH. O pré-inóculo foi adicionado a 100 mL de meio líquido contendo 0,5% de peptona e 1% de CMC (carboximetilcelulose) em diferentes valores de pH e os frascos foram incubados a 200 rpm em diferentes temperaturas segundo planejamento experimental proposto. Foram retiradas amostras no tempo zero (logo após adição do inóculo) e com 96 horas de incubação.

A biomassa foi separada por centrifugação (10000g/30minutos) e o sobrenadante (enzima bruta) foi obtido.

Efeito das variáveis

Para se avaliar o efeito das variáveis pH (4 a 7) e temperatura (40°C a 60°C) na produção de celulase foi utilizado Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com dois fatores e cinco níveis, (com 4 pontos axiais e 3 repetições do ponto central) totalizando 11 ensaios. A Tabela 1 mostra as variáveis e faixas analisadas. Para se determinar se houve diferença significativa na atividade celulolítica em função do pH e da temperatura, foi feita Análise de Variância (ANOVA) a 90% de confiança. Os dados foram analisados através do programa 10.6 Statistica (10) (STATSOFT, 2015).

Tabela 1 - Valores de pH e temperatura utilizados no planejamento completo para atividade celulolítica

Níveis	pH	Temperatura
-1,41 (- α)	4,0	40
-1	4,5	43
0	5,5	50
+1	6,5	57
+1,41 (+ α)	7,0	60

Atividade celulolítica

Para a determinação da atividade celulolítica 500 μ L de solução de CMC (0,5%, pH 5,0) foram adicionados 500 μ L da enzima bruta, sendo a mistura incubada em banho-maria a 50°C por 30 minutos. Logo após foram adicionados 2 mL de DNS. A mistura foi mantida em ebulição por 5 minutos, e em seguida foi resfriada. Logo após foram adicionados 10 mL de água destilada em cada tubo e a absorbância determinada a 540 nm. Uma unidade de atividade celulolítica foi definida como a quantidade de enzima que produziu 1 μ mol de açúcar redutor por mL por minuto.

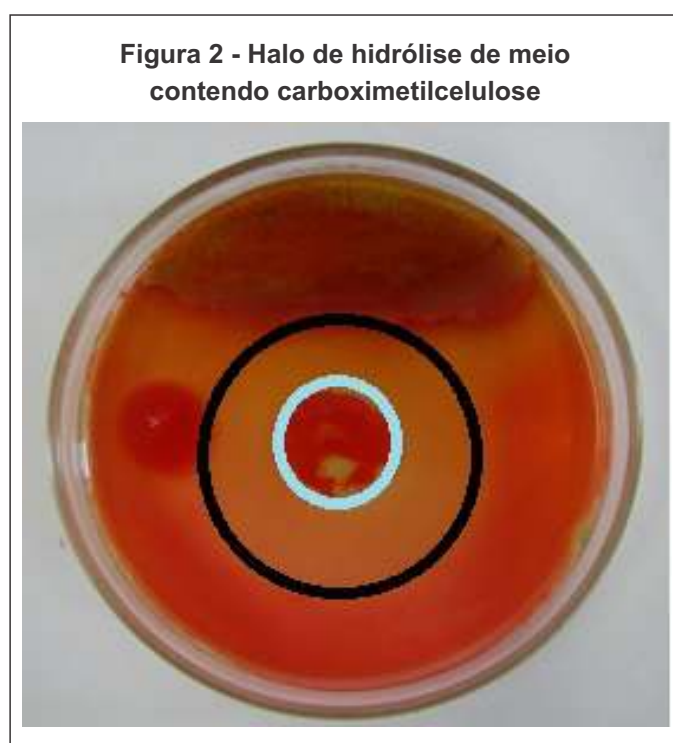
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seleção das linhagens celulolíticas

Das 50 linhagens de leveduras utilizadas, 3 (6%) foram capazes de degradar celulose com valores de IE de 1,92 (linhagem Cg 23), 2,5

(linhagem Cg 32) e 1,53 (linhagem Cg 42). A Figura 2 apresenta o halo de hidrólise obtido para a linhagem Cg 32, o halo de hidrólise (área destacada em preto) que circunda a colônia (área destacada em azul) apresenta coloração mais clara do que a presente originalmente no meio, evidenciando a atividade celulolítica.

Segundo Auer, *et al.* (2014), o valor do índice enzimático não constitui um parâmetro adequado de avaliação na tentativa de comparar atividades entre diferentes linhagens de fungos, mas considera-se uma medida útil para selecionar linhagens dentro de uma mesma espécie ou como um parâmetro simples e rápido para selecionar mutantes.



Atividade Celulolítica

A Tabela 2 apresenta os resultados das atividades celulolíticas. A atividade celulolítica variou de 0,15 U a 0,61 U, a maior atividade foi obtida nas condições dos ensaios 6, 7, 9, 10 e 11. Com 10% de significância houve influência do pH segundo a regressão e modelo matemático proposto (Equação 1) o pH ótimo para a atividade da enzima seria em torno de 6,0

$$AE = 1,518pH - 0,127pH^2 - 3,968 \quad (1)$$

Tabela 2 - Resultados da atividade celulolítica (U/mL) para cada ensaio

Ensaio	pH	Temperatura	96 horas de incubação
1	4,5	43	0,15
2	6,5	43	0,46
3	4,5	57	0,17
4	6,5	57	0,18
5	4	50	0,16
6	7	50	0,61
7	5,5	40	0,61
8	5,5	60	0,58
9	5,5	50	0,61
10	5,5	50	0,6
11	5,5	50	0,6

O valor ótimo do pH obtido para a linhagem estudada, concorda com os dados de Juhasz *et al.*, (2004), os quais ressaltam que a atividade das celulasas é melhor em termos de produtividade para pH 6, embora observe-se desativação das enzimas no estágio final da fermentação (96 horas). Todavia o pH ótimo é de aproximadamente 5, observando-se a elevação da atividade enzimática ao longo de todo o processo de fermentação.

Além disso, os resultados obtidos foram superiores aqueles observados por Yanase *et al.* (2010) (3,56 U/L) para uma linhagem de *Saccharomyces cerevisiae* manipulada geneticamente para produzir a enzima CMCCase, mostrando um interessante potencial da linhagem Cg32 para a produção de CMCCase.

Conforme relatado por Carvalho (2013), a regulação da expressão de celulasas é induzida por mecanismos indutores e repressores e poucos são os modelos de regulação de celulasas em leveduras. González *et al.* (2004) afirmam que a pouca ou nenhuma atividade enzimática pode estar relacionada a certas impurezas na celulose, eliminando a possível utilização desta como única fonte de carbono. Todavia Schmidell *et al.*, (2001), ressaltam que a escolha da fonte de carbono deva ser analisada cuidadosamente, pois altas concentrações de açúcares como glicose, provocam repressão catabólica durante

a etapa de produção de enzimas.

Ferreira (2008) ressalta ainda que dependendo do sistema tamponante utilizado verifica-se a necessidade de adaptação fisiológica do organismo aos compostos que fazem parte da constituição do meio, para crescimento adequado bem como a excreção de proteínas sobrenadantes.

De acordo com Pereira (2012), fatores como o tamanho do inóculo, fontes de carbono, aeração, cristalinidade, estrutura molecular, área de superfície, grau de polimerização, acessibilidade às ligações glicosídicas e sistema multienzimas, além do pH e da temperatura, constituem fatores que afetam a velocidade das reações enzimáticas.

Além das características já citadas, a agitação pode ser considerada um fator importante no processo de produção enzimática, uma vez que a mistura assegura uma adequada transferência de oxigênio, calor e massa. As condições do meio de cultura também são de grande relevância, como por exemplo, a presença de alguns minerais como Fe, Cu, Mo, Zn, são fundamentais na função de certas enzimas por atuarem como cofatores (FERREIRA, 2008).

CONCLUSÃO

A linhagem estudada foi capaz de produzir celulasas nas condições estudadas, porém sendo o pH uma variável significativa, enquanto a temperatura não influenciou na produção dessas enzimas.

REFERÊNCIAS

AUER, C. G; AMARO, T; PIMENTEL, J. C; DALZOTO, P. R. Atividades degradativas de celulose e de fenóis por fungos isolados de acículas de *Pinus taeda*. **Floresta**, v.44, p.179-184, 2014.

CARVALHO, F. P. **Enzimas celulolíticas e xilanolíticas de leveduras isoladas do cerrado mineiro**. 2012. 119f. Tese (Doutorado em Microbiologia Agrícola) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

CASTRO, A. M; PEREIRA JÚNIOR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulasas na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, v. 33, nº 1, p.181-188, 2010.

COSTA, S. T. C; ABREU-LIMA, T. L; CARREIRO, S. C. Atividade amilolítica de leveduras isoladas de batata-doce (*Ipomoea batatas* (L.) Lam). **Revista de Biociências da Universidade de Taubaté**, v.17, p.16-24, 2011.

DEMAIN A. L. Small bugs, big business: the economic powder of the microbe. **Biotechnology Advances**, v.18, p.499-514, 2000.

FERREIRA, S. M. P. **Produção de celulasas e hidrólise enzimática de materiais lenhocelulósicos para produção de biocombustíveis**. 2008. 134f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) - Universidade de Beira Interior, Covilhã, 2008.

GONZÁLEZ, J. A; GALLARDO, C. S; POMBAR, A; REGO, P; RODRIGUEZ, L. A. Determination of enzymatic activities in ecotypic *Saccharomyces* and non-*Saccharomyces* yeasts. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v.3, p.743-750, 2004.

HANKIN, L; ANAGNOSTAKIS, S. L. Solid medium containing carboxymethylcellulose to detect C_x cellulase activity of microorganisms. **Journal of General Microbiology**, v. 98, p.109-115, 1975.

JUHASZ, T; SZENGYEL, Z; SZIJARTO, N; RECZEY, K. Effect of pH on cellulose production of *Trichoderma reesei* RUT C30. **Applied Biochemistry Biotechnology**, v.113, p.201-211, 2004.

MADZAK, C., GAILLARDIN, C. AND BECKERICH, J. M. Heterologous protein expression and secretion in the non-conventional yeast *Yarrowia lipolytica*: a review. **Journal of Biotechnology**, v.109, p.63-81, 2004.

MAIJALA, P; FAGERSTEDT, K. V; RAUDASKOSKI, M. Detection of extracelular cellulolytic and proteolytic activity in ectomycorrhizal fungi and *Heterobasidion annosum*. **New Phytology**, v. 117

p.643-648, 1991.

NUNES, R. M; GUARDA, E. A; SERRA, J. C. V; MARTINS, A. A. Resíduos Agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil. **Revista Liberato**, v.14, p.113-238, 2013.

OGEDA, T. L; PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. **Química Nova**, v. 33, p.1549-1558, 2010.

PEREIRA, V. M. 2012. **Avaliação do potencial enzimático de fungos filamentosos e otimização da produção de celulases por *Aspergillus sulphureus* (Fresen) Wehmer**. 2012. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

PÚGLIA, A. L. **Desempenho de leveduras selvagens com potencial de produção de enzimas amilolíticas em processo fermentativo**. 2006. 42f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2006.

ROBSON, L. M; CHAMBLISS, G. H. Cellulases of bacterial origin. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 11, p. 626-644, 1989.

SCHMIDELL, W (Org); LIMA, U. A; AQUARONE, E; BORZANI, W. **Biotecnologia Industrial**, 1. ed. São Paulo, Edgar Blucher, 2001.

SCRIBAN, R. **Biotecnologia**. São Paulo: Manole, 1985.

SILVA, F. V. Panorama e perspectivas do etanol lignocelulósico. **Revista Liberato**, v. 13, p.1-16, 2012.

STATISTICA 10.6, version 10. Disponível em:<<http://www.statsoft.com>>.

THIEMANN, J. E; XAVIER, M. S. S. P; COLEN, G; GUIA, M. M. **Produção de celulases e hidrólise enzimática de resíduos celulósicos**. In: João Salvador Furtado (Org.) **Fermentações Industriais e Transformações Microbianas no solo**. São Paulo, Sociedade Brasileira de Microbiologia, p.168-185, 1980.

Aumento da Eficiência da Produção de Piche pelo Monitoramento da Fração Ácida do Alcatrão de Hulha

Increasing the efficiency of production by Tar Acid Fraction Monitoring of the Coal Tar

Marcus Vinicius Lisboa Motta; Rodrigo Figueiredo Vasconcelos

*Faculdade do Centro Leste – UCL, Manguinhos, Serra, ES
marcus@ucl.br*

Submetido em 16/10/2015; Versão revisada em 25/11/2015; Aceito em 13/01/2016

Resumo

O alcatrão de hulha é um resíduo gerado pela conversão à alta temperatura dos produtos primários da pirólise do carvão de hulha, e é obtido durante o processo de coqueificação nas usinas de coqueria das indústrias siderúrgicas. Durante a destilação do alcatrão de hulha, algumas das frações retiradas são conhecidas como ácidos de alcatrão. Este trabalho teve como objetivo monitorar e controlar a acidez numa planta industrial de produção de piche, que é derivado do alcatrão de hulha. O controle da acidez, por um método adequado, permitiu a correção da acidez durante o processo. As alterações no processo levaram a uma melhora na qualidade do piche e na diminuição do consumo de soda caustica. As consequências para o processo produtivo foram excelentes, pois promoveram uma melhor conservação das instalações da planta de destilaria de alcatrão, redução de custos e a melhoria na qualidade final do piche.

Palavras-chave: piche, índice de acidez total, alcatrão da hulha.

Abstract

Coal tar is a residue generated by high temperature conversion of the primary product of coal pyrolysis, it is obtained during the process of coking in the coking plants of steel industries. During the distillation of coal tar, some fractions of the process are known as tar acids. This study aimed at monitoring and controlling the acidity in a tar industrial plant. The acidity control, by a suitable method, allows the correction of acidity during the process. The changes in the process lead to an improvement in the quality of the tar and the reduction of caustic soda consumption. The consequences for the production process were excellent, as they promote a better conservation of tar distillery plant facilities, reducing costs and improving the final quality of the tar.

Keywords: tar, total acidity index, coal tar.

INTRODUÇÃO

O alcatrão de hulha é um resíduo gerado pela conversão à alta temperatura dos produtos primários da pirólise do carvão de hulha, e é obtido durante o processo de coqueificação nas usinas de coqueria

das indústrias siderúrgicas (ARAÚJO, SOLÉ e RANGEL, 1988). Sua composição contém centenas de compostos orgânicos aromáticos, como benzeno (C_6H_6), naftaleno ($C_{10}H_8$), antraceno ($C_{14}H_{10}$) e de seus derivados como tolueno (C_7H_8), dimetilbenzeno

(xileno, C_8H_{10}) entre outros. O óleo leve do alcatrão contém benzeno e algum naftaleno. A maior parte do naftaleno e as frações mais pesadas dos ácidos do alcatrão são encontradas nos óleos médios. O óleo pesado é a fração de temperatura de destilação mais elevada e contém naftaleno, antraceno e 9H-carbazol ($C_{12}H_9N$) (ARAÚJO, 1967).

Utilizando-se de destilação fracionada as frações de alcatrão são obtidas em uma fábrica chamada de refinaria de alcatrão, o mesmo processo é utilizado no fracionamento de petróleo nas refinarias petrolíferas. As misturas de substâncias de hidrocarbonetos formam partes das frações de alcatrão as quais possuem ponto de ebulição muito próximo, tais frações são obtidas no processo de refinamento ou fracionamento de alcatrão. Substâncias como hidrocarbonetos, parafínicos, naftênicos e aromáticos formam as principais frações do alcatrão ou do petróleo (SZKIO e COHEN, 2012).

É comum o envio do alcatrão de hulha para indústrias carboquímicas, a fim de serem processados na destilaria de alcatrão. Nestas, a aplicação de vácuo no alcatrão de hulha é realizada para a remoção de toda a matéria volátil tendo como resíduo final o piche. O tratamento térmico a ser realizado durante a destilação tem como temperatura usual entre 300-390°C e terá como resultado a formação de moléculas polinucleares maiores (MCHENRY, 2000).

O resíduo da destilação do alcatrão de hulha é o piche, matéria-prima rica no elemento carbono, sendo uma mistura complexa de várias substâncias de caráter altamente aromático. Sua principal utilização é como ligante na fabricação de eletrodos para a indústria de alumínio (ARAÚJO, SOLÉ e RANGEL, 1988).

O piche é utilizado juntamente com o coque de petróleo nos anodos usados no processo eletrolítico para redução do alumínio primário, processo Hall-Heroult, em que o coque de petróleo é o agredido e piche derivado do alcatrão funciona

como aglomerante (MOTTA, 1988).

Durante a destilação do alcatrão de hulha, algumas das frações retiradas são conhecidas como ácidos de alcatrão, um nome genérico da mistura de fenóis (C_6H_5OH), hidroxitoluenos (cresóis, C_7H_8O), dimetilbenzenos (C_8H_{10}) entre outros. A proporção da fração de óleo ácido e de constituintes individuais é função do carvão e as condições da coqueria (FISHER, ELACKAY e GLEISS, 1943). Comparado com álcoois, o fenol é cerca de 1 milhão de vezes mais ácido, embora ainda seja considerado como um ácido fraco. Fenóis são menos ácidos do que os ácidos carboxílicos (SHIBATA, 2007).

O petróleo também apresenta relativa acidez, devido aos ácidos naftênicos. Integram uma fração constituída por milhares de compostos diferentes, sendo mais comuns os ácidos monocarboxílicos com a carboxila ligada a uma cadeia alicíclica contendo um ou mais cicloalcanos geminados. Os ácidos naftênicos são os principais responsáveis pela corrosão em fase líquida durante o refino do petróleo (ALBUQUERQUE et al., 2004). As diferentes formas de corrosão durante o processamento do petróleo estão ligadas tanto a composição química do petróleo, como devido à presença de impurezas e das condições ambientais (MARIANO, 2008). Durante o refino de petróleo, a diminuição da vida útil dos equipamentos é devida a exposição à ação de compostos como ácidos naftênicos, sulfetos (S^{2-}), cloretos (Cl^-) e carbonatos (CO_3^{2-}) (LUCCHESI, 2010). Um dos métodos que representa a acidez do petróleo é o Índice de Acidez Total (IAT), que expressa a massa de KOH necessária para neutralizar um grama de amostra analisada. Descrito pela norma ASTM D664, "*Standard Test Method for Acid Number of Petroleum products by Potentiometric Titration*", as refinarias utilizam esse método para monitorar a qualidade do petróleo e assim amenizar a corrosão naftênica (CREMONEZI, SCHIAVOLIN e PAREDES, 2009).

A ASTM também recomenda o método potenciométrico D 664, para a determinação do

Índice de Acidez Total no biodiesel (LÔBO e FERREIRA, 2009). O índice de acidez total, medido no biodiesel, quantifica o teor dos ácidos graxos livres no combustível recém preparado e os ácidos graxos livres derivados da degradação no combustível usado ou estocado. Caso ácidos minerais tenham sido empregados no processo de produção de biodiesel, sua presença também é medida (MORAIS, 2011).

É sabido que o alcatrão de hulha exerce grande influência na qualidade do piche, mas ela não é absoluta, cabendo às condições operacionais uma grande parcela de responsabilidade sobre a qualidade final do produto (VASCONCELLOS e ARAÚJO, 1989). O mecanismo da reação pirolítica do piche consiste essencialmente da destilação do alcatrão de hulha, sendo que suas propriedades são dependentes dos parâmetros de tratamento térmico (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência a determinada temperatura) além da qualidade da matéria prima (OTANI, OTONI e POLIDORO, 1989). O piche da hulha deve ser conformado por um processo de polimerização para ser utilizado como elemento aglomerante dos blocos anódicos, utilizados na eletrólise da alumina para produção de alumínio (CANEVAOROLO, 2006).

Para manter a competitividade da indústria carboquímica no mercado e cumprir as exigências de aplicações tradicionais como a utilização do piche em ânodos de carbono ou os eletrodos de grafita, é necessário um profundo conhecimento das suas propriedades e da matéria-prima. Este conhecimento é fundamental para a melhoria do processo de fabricação e da qualidade do produto bem como o acompanhamento de todas as frações extraídas (ARAÚJO, SOLÉ e RANGEL, 1988).

MATERIAIS E MÉTODOS

Índice de Acidez Total

Este método é baseado na neutralização da amostra com uma solução titulante de hidróxido de potássio (KOH), expressando o resultado em

miligramas de KOH por grama de amostra analisada. Assim, quanto maior o teor de ácidos (cujas constantes de dissociação sejam altas o suficiente para reagir com o hidróxido) em uma dada amostra, maior será o consumo de hidróxido de potássio (CREMONEZI, 2009). Por ser expressa em base mássica, pode-se dizer também que a acidez total de uma dada mistura de petróleos ($IAT_{mistura}$) é igual à soma da acidez total de cada petróleo constituinte dessa mistura (IAT_i) multiplicada pela fração mássica de cada constituinte (W_i) o que nos leva à seguinte expressão (na qual o somatório corre sobre todas as espécies):

$$IAT_{mistura} = \sum IAT_i W_i$$

Norma ASTM D 664-06

A determinação do índice de acidez em produtos derivados do petróleo, conforme ASTM D 664-06 exige que a análise seja realizada conforme procedimentos rigorosos, em especial a pesagem da amostra deve ser precisa e dentro de uma faixa pré-determinada, a adição exata e reprodutível do solvente, e a conclusão da análise através da titulação potenciométrica. O IAT é medido através da titulação potenciométrica de uma amostra com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio. O procedimento foi realizado num parelho potenciométrico modelo 781 pH/ Ion Meter marca Metrohm, tendo como eletrodo de referência de cloreto de lítio (LiCl). O ponto final da titulação assegura que todos os ácidos da amostra tenham sido neutralizados. Conforme Tabela 1, estão presentes as massas recomendados de amostra a serem analisadas de acordo com número de acidez.

Conforme norma ASTM D 664 utilizou-se propan-2-ol anidro (C_3H_7OH) 99,5%, solução padrão de hidróxido de potássio alcoólico 0,1 mol/L, solução eletrólito de cloreto de lítio (LiCl) alcoólico saturado, solvente de titulação hidrogenoftalato de potássio ($C_8H_5O_4K$) 99,95 –100,05% ACS. Preparou-se a solução de hidróxido de potássio em propano-2-ol anidro, dissolvendo-se a base por 10 minutos para

Tabela 1: Massa de amostra recomendada para teste de acidez

Número de Acidez <i>mg KOH/g</i>	Massa da amostra para teste (g)	Precisão da Pesagem (g)
0,05 - <1,0	20,0	0,10
1,0 - <5,0	5,0	0,02
5 - <20	1,0	0,005
20 - <100	0,25	0,001
100 - <260	0,1	0,0005

Fonte: ASTM D664-11a

total dissolução, sob fervura branda. Esta solução foi deixada por dois dias e, em seguida, procedeu-se a filtração da mesma. O sobrenadante foi padronizado com biftalato de potássio, em solução aquosa. A padronização do hidróxido de potássio foi feita diariamente uma vez que o KOH não é totalmente solúvel em propan-2-ol.

Solvente para Titulação

O solvente de titulação é a solução utilizada para dissolver o óleo e assim tornar possível a sua titulação. A solução foi preparada misturando-se 500mL de tolueno, 5mL de água deionizada e 495mL de propano-2-ol.

Solução Eletrólito de Cloreto de Lítio Alcoólico

O eletrodo de medição deve ser adequadamente conservado, isto manterá o eletrodo sempre pronto para uso e aumentará o seu tempo útil. O eletrodo deve ser guardado numa solução que conserve ao mesmo tempo a membrana de vidro e a junção cerâmica do compartimento de referência. Para isto, utilizou-se uma solução eletrólito de cloreto de lítio alcoólico, que foi preparada adicionando-se cerca de 25g de LiCl a 125 mL de etanol.

Determinação do Índice de Acidez

As amostras brutas de alcatrão da hulha, retiradas da linha de produção, são encaminhadas para serem analisadas no laboratório.

As amostras que não sejam fluidas à temperatura ambiente, devem ser levadas ao banho-maria à temperatura de aproximadamente 60°C para que possam ser homogeneizadas. A amostra do alcatrão de hulha foi destilada, em laboratório, até a temperatura da fração desejada. Após ajusta-se os parâmetros do potenciômetro para que se inicie a titulação, sendo o processo de detecção obtido por inflexão.

O número de acidez é determinado pela expressão:

$$\text{Número de Acidez}_{\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}}} = (A - B)M * \frac{56,1}{W}$$

em que:

A é o volume de solução alcoólica de KOH utilizada para titular a amostra;

B é o volume correspondente a um por titulação em branco, mL;

M é a concentração da solução de KOH alcoólico, mol.L⁻¹;

W é a massa da amostra em grama.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho de pesquisa foi desenvolvido com o objetivo de gerar uma possível justificativa para alterar o local de injeção de soda cáustica (processo de neutralização) no processo de produção em uma Indústria Carboquímica, situada na região metropolitana de Vitória, no estado do Espírito Santo.

Tabela 2: Ensaio de IAT realizados no laboratório da indústria carboquímica em estudo.

	Mês de referência da Fração Ácida	Índice de Acidez Total mg KOH/ g
Alcatrão cru sem neutralização	-----	0,29
Antiga neutralização	Junho/2012	0,21
	Julho/2012	0,20
	Agosto/2012	0,21

A empresa estudada, até então, não apresentava nenhuma metodologia para avaliação da real neutralização. Isso se deve, em grande parte, a uma limitada e antiga quantidade de literatura científica aplicada ao alcatrão de hulha. Assim, através da análise de Índice de Acidez Total (IAT), muito usada no refino da indústria de petróleo, pode-se observar a possível aplicação deste método na medição de acidez na fração ácida do alcatrão de hulha.

Com intuito de realizar um histórico da fração ácida do alcatrão de hulha através do IAT, foi necessário destilar o alcatrão cru, em laboratório, até a temperatura da fração desejada e sua consequente determinação de seu índice de acidez. Através disso, pode-se ter uma ideia da real eficiência do atual processo de neutralização nesta indústria carboquímica.

Os resultados do acompanhamento da acidez da fração ácida constam na Tabela 2 acima.

Conforme resultados encontrados nos meses de junho, julho e agosto de 2012, a média do IAT foi de 0,21 mg KOH/ g. Assim, pode-se perceber que a neutralização atual oferecia uma eficiência de 27,6 %.

Através deste método de medição de acidez da fração ácida, pode-se constatar uma real necessidade de estudar com ênfase o processo de neutralização neste processo de produção da

empresa, a fim de indicar um melhor local de injeção de soda caustica, objetivando aumentar a eficiência na neutralização sem prejudicar a qualidade do produto oferecido ao mercado, sem aumentar o custo de produção e se possível reduzir a geração de resíduos gerados.

Com o auxílio da metodologia de IAT das frações obtidas durante a destilação do alcatrão, pode-se concluir que para otimização do processo de neutralização teria que modificar o local da inserção de soda cáustica no processo.

Assim, após modificação deste local, foi realizado um acompanhamento dos Índices de Acidez Total da fração ácida nos meses seguintes, listados na Tabela 3, na página seguinte.

Conforme resultados encontrados na tabela 3, os Índices de Acidez Total (IAT) da fração ácida dos meses de setembro de 2012 à julho de 2013, apresentou uma média de 0,11 mg KOH/g.

Através destes resultados, pode-se perceber que eficiência da neutralização aumentou, agora para 62,1%.

Nos meses de dezembro de 2012 e janeiro de 2013, observou-se um aumento do índice de acidez sendo justificado por um problema operacional de cristalização desta fração ácida, o que impedia em alguns momentos, a inserção de soda cáustica na fração ácida, o que foi prontamente evidenciado pela análise de monitoramento da fração ácida.

Tabela 3: Índice de acidez total dos meses de setembro 2012 a julho 2013

	Mês de referência da Fração Ácida	Índice de Acidez Total mg KOH/ g	Observação
Alcatrão cru sem neutralização	-----	0,29	
Nova neutralização	Setembro/2012	0,16	
	Outubro/2012	0,11	
	Novembro/2012	0,09	
	Dezembro/2012	0,17	Problema operacional de neutralização
	Janeiro/2013	0,15	Problema operacional de neutralização
	Fevereiro/2013	0,07	
	Março/2013	0,09	
	Abril/2013	0,11	
	Maió/2013	0,10	
	Junho/2013	0,10	
	Julho/2013	0,09	
	MÉDIA		0,11

No gráfico da figura 1, podemos visualizar a evolução da neutralização no processo produtivo.

O primeiro valor do gráfico representa a fração ácida do alcatrão que não possui

neutralização e apresentou resultado médio de 0,29 mg KOH/g de IAT. Logo em seguida, vemos uma regularidade da antiga neutralização da fração ácida dos meses de junho, julho e agosto de 2012

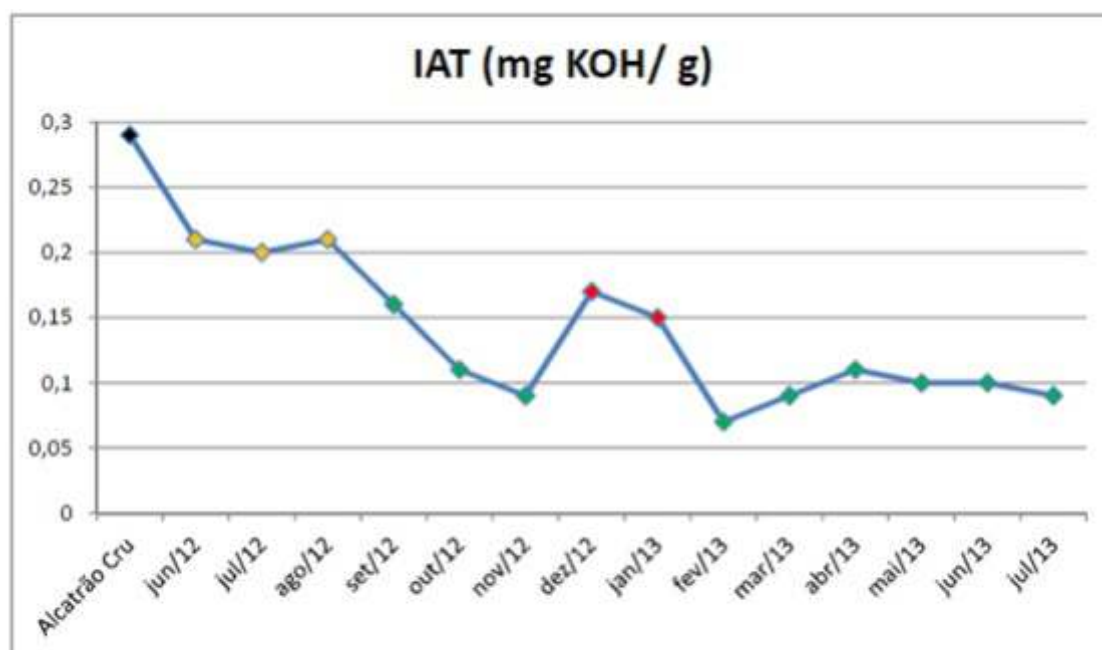


Figura 1: Gráfico de acompanhamento de IAT de junho/2012 à julho/2013

apresentando como resultado uma média de 0,21 mg KOH/g de IAT.

No final de mês de agosto/2012, houve alteração no processo de neutralização modificando o local de injeção da soda cáustica, sendo verificado posteriormente através das análises, uma redução na fração ácida a partir do mês de setembro de 2012. Em dezembro/2012 e janeiro/2013, verificou-se uma redução da eficiência do processo de neutralização devido um problema operacional.

Já a partir de fevereiro/2013 após sanado o problema operacional, verificou-se novamente uma regularidade no índice de acidez total da fração ácida do alcatrão. Um dos benefícios indiretos da modificação do processo de neutralização surgiu-se no produto final, o piche. Este material apresentou uma redução no teor de sódio de aproximadamente 74,5%. Isto se deve, ao fato que foi constatado que o teor de sódio não era oriundo somente da matéria-prima (alcatrão de hulha), mas também da injeção de soda no alcatrão durante a produção.

O sódio é considerado uma impureza no piche, funcionando como um catalisador da oxidação do carbono e prejudicando a aplicação do piche junto aos clientes. Deste modo, essa pesquisa remontou à origem da inserção da Soda Cáustica na fabricação do Piche e vislumbrou o sódio, como uma variante controlável no processo produtivo.

Outro ganho pela modificação da neutralização foi à redução no consumo de soda cáustica em de 56,75%. Isso demonstra que uma correta neutralização não foi por falta deste insumo, mas sim pela escolha do melhor local de sua inserção no processo, o que acarretou uma redução indireta de custos.

O principal benefício desta pesquisa, que se deu com a aplicação da metodologia do Índice de

Tabela 4: Teor de Sódio no piche. Média dos Lotes de Junho/12 a julho/12

Piche	Teor de Sódio (ppm)
Antigo processo de neutralização	70,9
Novo processo de neutralização	18,1

Tabela 5 - IAT antes e depois mudança operacional de neutralização. Média dos meses de junho/12 a julho/13

Fração ácida do alcatrão de hulha	Índice de Acidez Total
Antigo processo de neutralização	0,21
Novo processo de neutralização	0,11

Acidez Total, foi em reduzir a acidez da fração ácida em aproximadamente 47,6%, conforme Tabela 5 acima.

CONCLUSÃO

O trabalho realizado contribui com informações no setor carboquímico, que é muito carente de trabalhos científicos. O controle da acidez pela a injeção de soda caustica, foi apresentado como um procedimento eficiente para a melhoria do processo. A modernização sugerida, com a alteração do local de adição de soda caustica, promoveu uma maior eficiência no processo industrial e gerou um produto de melhor qualidade. A nova técnica trouxe excelentes resultados para a carboquímica.

O piche eletrolítico, obtido a partir da destilação de alcatrão do carvão mineral, é utilizado na fabricação de eletrodos anodos como elemento aglomerante das partículas de coque. O produto tem que atender a especificações rígidas para indústria de alumínio, pois necessita de determinadas propriedades específicas para o processo eletrolítico da Alumina.

A partir deste estudo, pode-se concluir que o ensaio de Índice de Acidez Total (IAT) pode ser usado para determinar a acidez do alcatrão de hulha.

Implementado durante o processo de neutralização como parâmetro de monitoramento da fração ácida, antes não medido nesta empresa, foi de grande importância para justificar uma mudança no processo operacional, bem como acompanhar mensalmente a fração ácida do alcatrão de hulha. A aplicabilidade do IAT neste processo carboquímico, teve como benefícios finais indiretos, uma melhora na qualidade do piche através da redução de sódio no momento em que se modificou o local de inserção de soda no processo. Outra melhora para o processo se deu na redução do consumo do insumo soda cáustica. O grande foco desta pesquisa foi alcançado pelo aumento na eficiência na neutralização da fração ácida do alcatrão de hulha. As consequências para o processo produtivo foram excelentes já que irão se refletir em uma melhor conservação das instalações da planta de destilaria de alcatrão evitando futuros problemas com corrosão, redução de custos e clientes mais satisfeitos com o produto final, o piche.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, F. C.; CINTRA, R. H.; SILVA, M. T.; BRAGA, C. M. S.; PEREIRA, Rosana C. L.; GUIMARÃES, R. C. L. e SILVA, P. N. **Estudo de Metodologias para Determinação de Ácidos Naftênicos de Petróleos Nacionais**. In. 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EMPETRÓLEO E GÁS. Rio de Janeiro, 2005.

ARAÚJO, F. S. S.; SOLÉ, R. A.; RANGEL, P.A. **Caracterização do Alcatrão e Piche da Usiminas**. In. I ENCONTRO DE CARBOQUÍMICA. Ed. ABM, Vitória-ES, p. 127, 1988.

ARAÚJO, L. A. Manual de Siderurgia: Produtos da destilação do carvão. 1 Ed. São Paulo: F.T.D, 1967.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). D-664-06: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. West Conshohocken: ASTM. PA 19428-2959, United States, revalidado em 15 de Maio 2011.

CANEVAOROLO, S. V; Ciência dos Polímeros: um texto básico para técnicos e engenheiros. 3. Ed. São Paulo: Artliber, 2010.

CREMONEZI, A. O.; SCHIAVOLIN, M. e PAREDES, M.

L.L. Avaliação de Método Preditivo da Acidez do Petróleos e de Derivados. In. 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EMPETRÓLEO E GÁS. Rio de Janeiro. 2009.

FISHER, J. V.; ELACKAY, J. S.; GLEISS, R. J. **Tar Acid Extraction in a Rotating Disc Contactor**. PITTSBURGH CHEMICAL CO., Pittsburgh 25, Pennsylvania, 1943.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, L. S. C. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009.

LUCHESE, A. L. Corrosão por Ácidos Naftênicos em Unidades de Destilação Atmosférica e a Vácuo. 2010. 62 f. Trabalho de Diplomação (Graduação em Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

MARIANO, C. Obtenção de Revestimentos de Nióbio Depositados por Aspersão à Corrosão Marinha. 2008. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Fed. do Paraná, Curitiba, 2008.

MORAIS, V.S. Avaliação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima utilizada: óleos residuais de fritura de diferentes tipos e fontes, 2011, 108. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011

MCHENRY, E.R. **Industrial pitch quality of the future**. In. PROCEEDINGS OF THE FOURTH AUSTRALASIAN ALUMINIUM SMELTER WORKSHOP. Sydney, 2000.

MOTTA, J. P.O. **Efeito do Conteúdo de Mesofase no Piche**. In. I ENCONTRO DE CARBOQUÍMICA. Ed. ABM, Vitória, p. 140, 1988.

OTANI, S.; OTANI, C. e POLIDORO, H. A. **Estudo da Variação Estrutural do Coque Obtido a partir do Piche de Alcatrão de Hulha: Influência da taxa de Aquecimento**. In. II ENCONTRO DE CARBOQUÍMICA. Ed. ABM, Salvador. 21-25 p. 1989.

SHIBATA, C. T. Estudo da Absorção de Gases Ácidos em Solução Aquosa de Fenolato de Sódio em Processo Semicontínuo. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Químico-Farmacêutica) Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Químico-Farmacêutica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SZKIO, A; COHEN U, V. Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia. 3. Ed. São Paulo: Interciência, 2012.

VASCONCELLOS, L. S.; ARAÚJO, F. S. S. **Influências do Processo de Tratamento e Destilação do Alcatrão sobre as Propriedades do Piche**. In. II ENCONTRO DE CARBOQUÍMICA. Ed. ABM, Salvador, 191-199 p. 1989.

Degradação de compostos fenólicos com peróxido de hidrogênio catalisada pela enzima peroxidase extraída do fruto de buriti (*Mauritia flexuosa L. f*)

Degradation of phenolic compounds with hydrogen peroxide catalyzed by peroxidase extracted the fruit buriti (*Mauritia flexuosa L. f*)

Carlos Cavalcante Lima e José Fábio França Orlanda*

Universidade Estadual do Maranhão, Imperatriz, MA

*ffranca@cesi.uema.br

Submetido em 13/01/2016; Versão revisada em 18/02/2016; Aceito em 23/02/2016

Resumo

A presença de fenol em efluentes industriais acarreta sérios problemas ambientais devido suas características ácidas, tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas. Este trabalho objetivou avaliar a degradação enzimática de fenol em meio aquoso utilizando a enzima peroxidase extraída do fruto *in natura* de buriti (*Mauritia flexuosa L. f.*), como catalisador natural. Os resultados mostraram que após seis horas de degradação cerca de 60% da concentração inicial de fenol (1.0 a 10.0 mmol.L⁻¹) foi reduzida em pH 8 à temperatura de 25 °C. A partir desse tempo a enzima perde gradativamente parte de sua ação catalítica e após 24 horas do processo iniciado houve 100% de descoloração da solução em todas as concentrações testadas. Dessa forma a degradação de fenol utilizando sistemas enzimáticos é um método eficiente, de baixo custo e viável para processo de descontaminação ambiental.

Palavras-chave: peroxidase, compostos fenólicos e degradação enzimática.

Abstract

The presence of phenol on industrial effluents can result in several environmental problems due to its acid, toxic, carcinogenic and mutagenic characteristics. Thus, this work aims to evaluate phenol's enzymatic degradation in aqueous solution, using peroxidase enzyme, extracted from the buriti fruit *in natura* (*Mauritia flexuosa L. f.*), as a natural catalyst. The results showed that six hours after degradation, about 60% of phenol initial concentration (1.0 to 10.0 mmol.L⁻¹) was reduced to pH 8 with a temperature of 25 °C. From this time on, the enzyme gradually loses part of its catalytic action, and after 24 hours since the process started, there was 100% of discoloration on the solution, for all tested concentrations. Therefore, the phenol's degradation trough enzymatic systems, is an effective method, with a low cost and viable for the process of environmental decontamination.

Keywords: peroxidase, phenolic compounds and enzymatic degradation.

INTRODUÇÃO

O crescimento desordenado das atividades industriais tem gerado problemas ambientais, devido à eliminação de rejeitos tóxicos, proveniente de subprodutos gerados pelas indústrias. Nas últimas décadas, maior atenção tem sido dada à presença de fenóis e seus derivados no meio ambiente devido a sua baixa biodegradabilidade, natureza tóxica, efeitos adversos sobre a saúde humana e ecológica, mesmo em baixas concentrações (BAYRAMOGLU, AKBULUT e ARICA, 2013; SAMPAIO et al., 2013; WANG et al., 2012; FAN et al., 2010; SARKAR e ACHARRYA, 2006).

Os principais métodos utilizados para diminuir a concentração de compostos fenólicos em efluentes industriais são cloração, ozonização, adsorção, extração com solvente, processos com membranas, coagulação e floculação que são mais dispendiosos, caros e podem levar à formação de compostos tóxicos (YAO et al., 2006).

Um método promissor para resolver os problemas trazidos pelos compostos fenólicos é por meio de enzimas. As enzimas são proteínas que tem a propriedade de catalisar transformações de moléculas orgânicas em condições brandas de reação. A enzima, uma vez elaborada, poderá atuar independentemente da célula que a produziu, mesmo *in vitro*, desde que o pH, a temperatura e o substrato, entre outros fatores, sejam adequados (COLEN, 2006).

A peroxidase (POD) é uma enzima do grupo das oxidoreduases, sendo capaz de catalisar um grande número de reações oxidativas em plantas usando peróxido como substrato, ou, em alguns casos, oxigênio como um aceptor de hidrogênio.

É considerada a enzima vegetal mais estável ao calor e sua inativação tem sido convencionalmente utilizada na remoção de compostos fenólicos e amins aromáticas em meio aquoso e descoloração de efluentes têxteis (SULEKA et al., 2011; JAMAL; PANDEI; QIDWAIT,

2010; TATOLI et al., 2009; FREITAS et. al., 2008; ARRUDA et al., 2007).

Dentre os frutos com potencial promissor para fornecimento de enzimas, destaca-se a *Mauritia flexuosa L. f.* (Arecaceae), popularmente conhecida como buriti, é uma palmeira definidora dos ambientes de veredas, apresenta distribuição geográfica que abrange toda a região amazônica, o Norte da América do Sul e estende-se pelo Nordeste e Centro-Sul do Brasil (RESENDE et al., 2012).

Essa palmeira é muito rica em vitaminas A, B, C, E, fibras, óleos insaturados, ferro e principalmente enzimas (SAMPALIO, 2011; FERREIRA, 2005).

Em vista do exposto, objetivou-se com este trabalho avaliar a degradação enzimática de compostos fenólicos em meio aquoso utilizando a enzima peroxidase extraída do fruto *in natura* de buriti (*Mauritia flexuosa L. f.*), como catalisador natural.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água de alta pureza (Milli-Q, Milipore, Inc., apresentando resistividade de 18.2 MΩ.cm).

Coletas de amostras de frutas

As amostras de buriti (*Mauritia flexuosa L. f.*) *maduros* foram coletadas em sítios localizados em Imperatriz (MA) na Região Tocantina.

Após a coleta, as melhores frutas foram separadas, lavadas em água corrente e água deionizada. Em seguida, foi retirado o excesso de água, com separação da polpa, casca e sementes para posterior análise. A polpa e as cascas foram homogeneizadas e depois armazenado em frascos de vidro envolvidos com papel alumínio, sendo, assim, protegidos da luz direta e mantidos à temperatura de 5 °C.

Obtenção do extrato enzimático (homogenato)

O extrato enzimático foi obtido a partir de uma massa de 25 g da amostra de buriti e homogeneizado em um liquidificador com 100 mL de tampão fosfato 0.1 mol.L⁻¹ (pH 5).

Em seguida, esse material foi filtrado em quatro camadas de gazes, centrifugado (3500 xg) durante 5 minutos a 4 °C. A solução sobrenadante foi dividida em diversas alíquotas, armazenadas em refrigerador a 4 °C, e usadas como fonte da enzima peroxidase para os ensaios de degradação.

Determinação da atividade enzimática da peroxidase no extrato enzimático

A atividade da enzima peroxidase foi avaliada de acordo com Clemente (1998) com modificações, utilizando uma mistura de 1.5 mL de solução de guaiacol 0.05 mol.L⁻¹, 1.2 mL de tampão 0.1 mol.L⁻¹ em pH 5 previamente incubada em cubeta a temperatura ambiente durante 10 minutos em espectrofotômetro Femto 800 XI. Em seguida foram adicionados 0.4 mL de solução de H₂O₂ a 0.33% e 0.1 mL de extrato enzimático. A reação foi acompanhada registrando-se o aumento na absorbância a 470 nm durante 5 minutos a 30 °C contra o branco. Para o tubo branco, foi misturado 1.5 mL de solução de guaiacol 0.05 mol.L⁻¹ e 1.6 mL de tampão 0.1 mol.L⁻¹ em pH 5. Para o cálculo da atividade enzimática (Unidades.mL⁻¹), foi empregada a equação 1:

$$A \left(\frac{\text{Unidades}}{\text{mL}} \right) = \frac{\Delta \text{Abs. } 1000}{\Delta t \cdot V} \quad \text{equação 1}$$

Em que:

A = atividade enzimática em U.mL⁻¹

ΔAbs = variação da absorbância (470 nm)

V = volume do homogenato (mL)

Δt = variação do tempo (s)

Atividade protéica dos extratos brutos

O teor de proteína total do homogenato foi determinado pelo método de Lowry modificado por Hartree (1972), empregando biureto e albumina de soro bovino como padrão proteico. A atividade proteica foi determinada empregando 1.0 mL do extrato enzimático e 4.0 mL da solução de biureto. Após homogeneização e repouso durante 30 minutos, as leituras foram feitas em 546 nm. A atividade específica (U.mg⁻¹ de proteína) foi calculada pela razão da atividade da enzima (U.mL⁻¹) e o teor de proteína total (mg.mL⁻¹).

Determinação de compostos fenólicos pelo método espectrofotométrico UV-Visível

A análise dos compostos fenólicos em meio aquoso foi realizado de acordo com o método proposto no *Standard Methods for the Examination of Water Wastewater* (2005).

O procedimento baseia-se na ligação oxidativa do fenol com 4-aminoantipirina em meio alcalino empregando hexacianoferrato de potássio como oxidante, tendo como produto um complexo marrom-avermelhado que absorve energia no comprimento de onda de 490 nm, como descrito na Figura 1 (abaixo).

Degradação enzimática de compostos fenólicos em meio aquoso

Para a avaliação da degradação de compostos fenólicos em meio aquoso, pela enzima peroxidase extraída do fruto do buriti na forma livre, foram conduzidos à temperatura de 25 °C, pH 8, quantidade de enzima de 0.74 U.mL⁻¹ e concentrações de fenol na faixa de

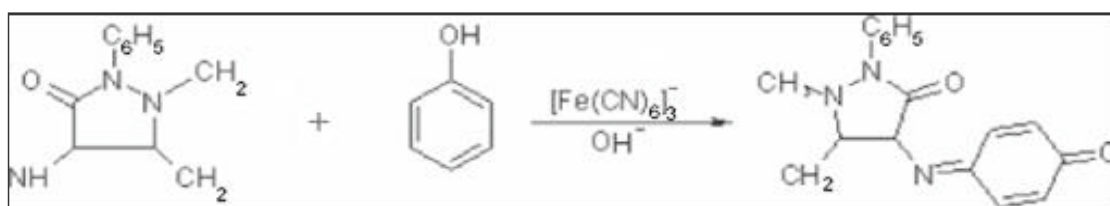


Figura 1: Reação do 4-aminoantipirina com fenol na presença do ferrocianeto de potássio

1.0 a 10.0 mmol.L⁻¹, conforme procedimento descrito por Mohan et al. (2005). Para a correção do pH, foi utilizado ácido cítrico e hidróxido de amônio 0.5 mol.L⁻¹, o mesmo empregado para a preparação do tampão fosfato. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Nos experimentos de remoção foram utilizados erlenmeyeres contendo 200 mL de solução de fenol em diferentes concentrações com pH 8. Em seguida foi adicionado 20 mL de extrato enzimático e 4 mL de peróxido de hidrogênio 0.1 mol.L⁻¹. A cada 30 minutos de reação, foram coletadas alíquotas do meio reacional e analisada empregando espectrofotômetro Femto 800 XI. As leituras de absorbância foram feitas para o fenol no comprimento de onda de maior absorção de energia (490 nm) e o cálculo para determinar a porcentagem de remoção de compostos fenólicos foi realizado de acordo com a equação 2:

Equação 2

$$\% \text{ de Remoção} = \frac{(\text{Absorbância Inicial} - \text{Absorbância Final}) \cdot 100}{\text{Absorbância Inicial}}$$

Tratamento Estatístico

Para análise dos dados gerados pelo experimento realizado, foi utilizado o software estatístico SPSS versão 17.0. A análise foi realizada em quatro categorias em termos de concentração (1.0 a 10.0 mmol.L⁻¹). Os resultados numéricos da degradação expressos em absorbância foram transformados em porcentagens de degradação, tendo em vista a uniformização dos dados por se tratar de concentrações diferentes.

Após esse processo foi gerada as hipóteses nula: a degradação de fenol não foi numericamente diferente de 50% (H₀: μ = x) e hipótese alternativa: Houve degradação de fenol numericamente diferente de 50% (H₁: μ ≠ x), sendo a μ = 50% que foi utilizado como parâmetro comparativo em relação aos valores médios obtidos pela degradação do fenol (x). O teste utilizado foi o teste t de student para comparação de duas médias.

Em seguida foi definida duas curvas de

calibração, uma para análise de fenol e outra para análise de proteínas com o objetivo de identificar a existência de correlação entre o fator numérico gerado pelo aparelho e as concentrações de fenol, e assim foi gerada uma equação que defini a relação entre as duas variáveis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Atividade protéica dos extratos brutos

A quantificação das proteínas totais em todos os experimentos foi realizada por meio da curva padrão, através de regressão linear, com medidas de absorbâncias realizadas em 545 nm. Na faixa de concentração entre 0.0030 a 0.50% de proteínas totais e n = 10, apresentou um coeficiente de correlação (r) igual a 1, desvio padrão de 0.004 e limite de detecção estimado de 0.001%, demonstrando haver correlação linear entre as concentrações de proteínas e as absorbâncias obtidas.

Obtemos a equação:

$$\text{Absorbância} = 1.994 \times \text{concentração de proteínas totais} - 0.006$$

A concentração proteica no extrato enzimático de buriti apresentou 6.0% de proteínas em sua composição, correspondendo atividade específica de 315.79 Unidades.mg⁻¹.

Os frutos *in natura* de buriti podem apresentar quantidades superiores de proteínas ao observado, considerando que existem perdas decorrentes do processo de extração e quantificação enzimática.

Quantificação de compostos fenólicos em meio aquoso

A linearidade da curva padrão para fenol foi determinada através da regressão linear pelo método dos mínimos quadrados no intervalo de concentração de 0.05 a 5.0 mmol.L⁻¹, obtendo uma curva padrão y = 0,1170x + 0,002, onde y representa a absorbância e x a concentração de fenol, como mostra a Figura 2 na pagina seguinte.

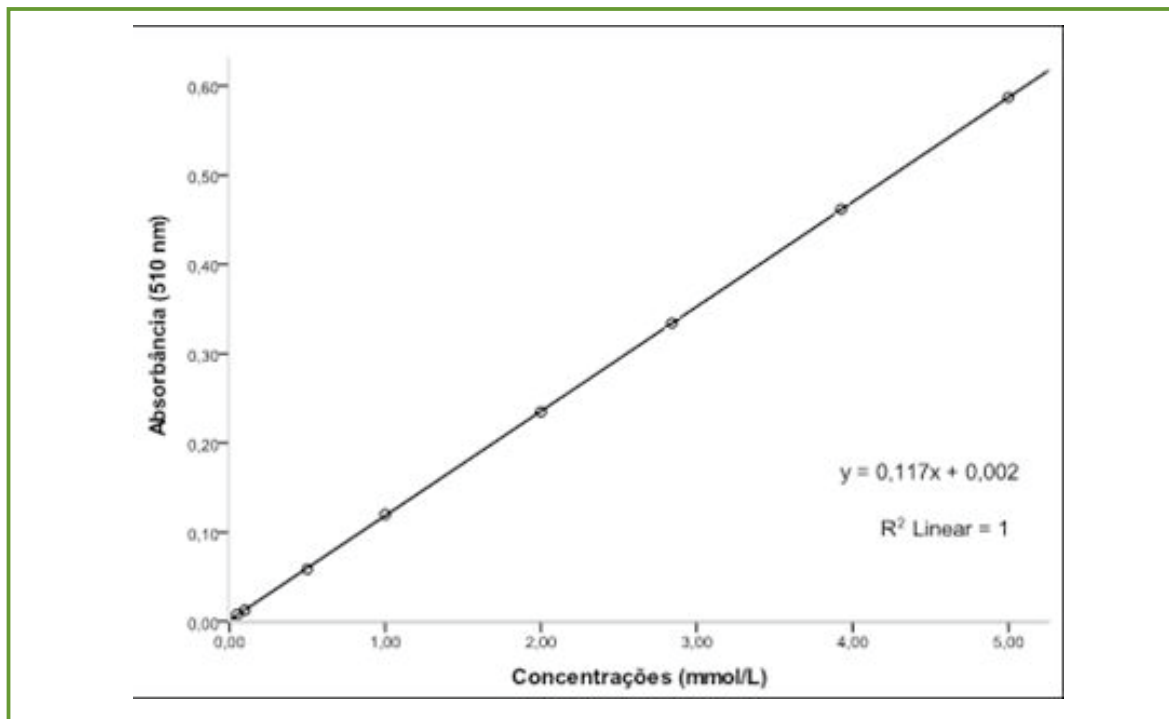


Figura 2: Curva padrão de fenol nas concentrações de 0,05 a 5,0 mmol.L⁻¹

A análise da regressão linear demonstrou um coeficiente de determinação (R^2) igual a unidade, o que sugere boa linearidade do método analítico. Através da análise de variância (ANOVA), pode-se observar a excelente linearidade do método, tendo em vista que foram verificadas a existência de correlação entre as variáveis na regressão linear ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$) e a ausência de desvio significativo da linearidade ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$), a um nível de confiança de 95% (MONTGOMERY,

2013; POLONINI et al., 2011; BARROS NETO et al., 2010). O limite de detecção foi de 0,0564 mmol.L⁻¹, mostrando assim a sensibilidade do método.

Degradação enzimática de compostos fenólicos

A eficiência da enzima peroxidase para a degradação de fenol foi determinada em função do tempo, como mostra a Figura 3.

A partir dos resultados obtidos na Figura 3, é possível observar a diminuição da concentração de

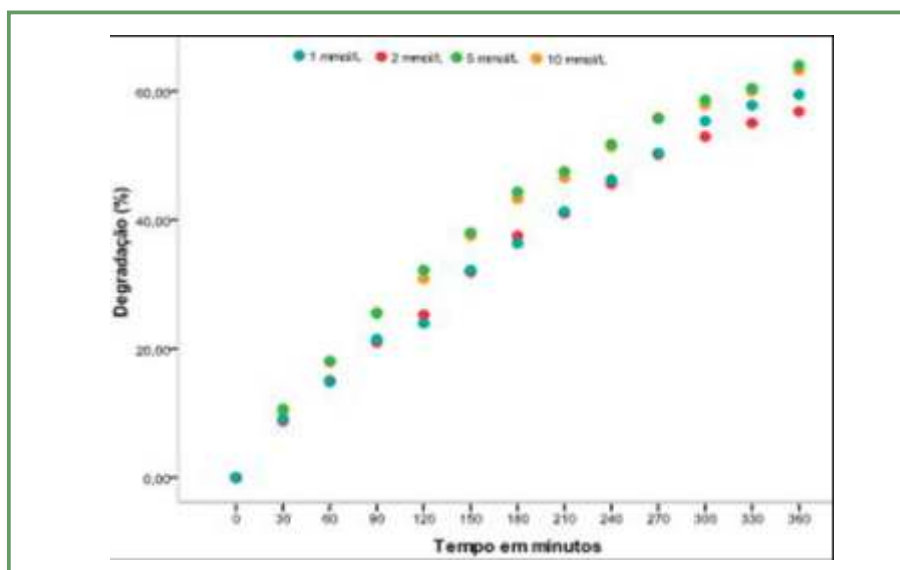


Figura 3: Porcentagem de degradação de fenol nas concentrações de 1,0 a 10,0 mmol.L⁻¹, em função do tempo



Figura 4: Ensaio de degradação enzimática de fenol (a) antes e (b) depois de 24 horas. (A - 10.0 mmol.L⁻¹; B - 5.0 mmol.L⁻¹; C - 2.0 mmol.L⁻¹; D - 1.0 mmol.L⁻¹; E - controle)

fenol nas concentrações de 1.0 a 10.0 mmol.L⁻¹, a aproximadamente 60.90%, em 360 minutos de degradação.

Após 24 horas do início dos experimentos, os percentuais de degradação foram de 100.0% em todas as concentrações testadas, indicando excelente eficiência da enzima peroxidase na quebra das ligações químicas da molécula de fenol (Figura 4).

Os resultados obtidos foram satisfatórios visto que em estudos realizados por Subramanian e Kannan (2010) foi obtida uma degradação aproximada de fenol de 93.0% utilizando processo de ozonização, após 120 minutos de reação. Segundo Silva (2008), a degradação de fenol encontrada para o composto analisado foi cerca de 80.0% empregando processo UV/H₂O₂ em 300 minutos de reação. Estudos utilizando fotodegradação descritos por Barros e Nozaki (2002) mostraram que ocorreu 100.0% de degradação do fenol na concentração inicial de 5.0 mmol.L⁻¹, durante o tempo de 48 horas.

Os resultados apresentados neste trabalho mostram a possibilidade de utilização do tratamento enzimático catalisada pela peroxidase, demonstrando ser uma ferramenta alternativa, útil, de baixo custo e fácil execução na redução de fenol em meio aquoso.

CONCLUSÃO

Nas condições descritas, os ensaios de degradação enzimática apresentaram remoção de fenol de 60.0% nas concentrações de 1.0 a 10.0 mmol.L⁻¹ em 360 minutos e 100.0% após 24 horas. A partir desse tempo a enzima peroxidase perde gradativamente a sua ação catalítica. Dessa forma os resultados adquiridos demonstram que a degradação de compostos fenólicos utilizando sistemas enzimáticos é um eficiente método de descontaminação de efluentes fenólicos.

Tendo em vista ainda o uso das enzimas em diversos setores da indústria de fármacos, cosméticos, alimentos entre outros, alguns dos fatores já citados torna o buriti uma fruta que apesar de já utilizada pela indústria, ainda apresenta potencial de exploração também na área ambiental.

REFERÊNCIAS

- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21st ed. Washington. 2005.
- ARRUDA; S. SOUZA, M.G.U.; FORGIARINI, E.; SOUZA, A.A.U. Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 1073-1078, 2007.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4^a Ed.,

- Bookman: Porto Alegre, 2010.
- BARROS, M.J.D; NOZAKI, J. Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 736-740, 2002.
- BAYRAMOGLU, G.; AKBULUT, A.; ARICA, M.Y. Immobilization of tyrosinase on modified diatom biosilica: Enzymatic removal of phenolic compounds from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, n. 244–245, p. 528-536, 2013.
- CLEMENTE, E. Purification and thermo stability of isoperoxidase from oranges. **Phytochemistry**, v.49, n. 1, p. 29-36, 1998.
- COLEN, G. **Isolamento e seleção de fungos filamentosos produtores de lipases**. Minas Gerais: UFMG, 2006. 206p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Faculdade de Farmácia da UFMG, Minas Gerais, 2006.
- FAN, C.; LU, A.; LI, Y.; WANG, C. Pretreatment of actual high-strength phenolic wastewater by manganese oxide method. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 20–26, 2010.
- FERREIRA, M.G.R. **Características do buriti (*Mauritia flexuosa*)**. Porto Velho: Embrapa CPAF Rondônia, 2005
- FREITAS, A.A.; FRANCELIN, M.F.; HIRATA, G.F.; CLEMENTE, E.; SCHMIDT, F.L. Atividades das enzimas peroxidase (POD) e polifenoloxidase (PPO) nas uvas das cultivares benitaka e rubi e em seus sucos e geléias. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, 2008.
- HARTREE, E.E. Determination of protein: a modification of the Lowry method that gives a linear photometric response. **Analytical Biochemistry**, v. 48, p. 422-427, 1972.
- JAMAL, F.; PANDEY, P.K.; QIDWAI, T. Potential of peroxidase enzyme from *Trichosanthes dioica* to mediate disperse dye decolorization in conjunction with redox mediators. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, 66, p. 177-181, 2010.
- MOHAN, S.V.; PRASAD, K.K.; RAO, N.C.; SARMA; P.N. Acid azo dye degradation by free and immobilized Horseradish peroxidase (HRP) catalyzed process. **Chemosphere**, v. 58, p. 1097-1105, 2005.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**; Montgomery, D. C., 8 ed.; Wiley: New York, 2013.
- POLONINI, H.C.; SANTOS, F.C.; VAZ, U.P.; BRANDÃO, M.A.; RAPOSO, N.R.B.; FERREIRA, A.O. Desenvolvimento e validação de método analítico para determinação do teor de sinvastatina em cápsulas magistrais. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p.516-519.
- RESENDE, I.L.M.; SANTOS, F.P. dos; CHAVES, L.J.; NASCIMENTO, J.L. do. Estrutura etária de populações de *Mauritia flexuosa* L. F. (Arecaceae) de veredas da região central de Goiás, Brasil. **Revista Árvore**, v. 36, n. 1, 2012.
- SAMPAIO, M.B. **Boas Práticas de manejo para o extrativismo sustentável do buriti**. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza, 2011. 80 p.
- SAMPAIO, M.J.; SILVA, C.G.; SILVA, A.M.T.; VILAR, V.J.P.B.; BOAVENTURA, R.A.R.; FARIA, J.L. Photocatalytic activity of TiO₂-coated glass raschig rings on the degradation of phenolic derivatives under simulated solar light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, 224 32–38, 2013.
- SARKAR, M.; ACHARYA, P.K. Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water. **Waste Management**, v. 26, p.559-570, 2006.
- SILVA, C.S.C.G. **Synthesis spectroscopy and characterization of titanium dioxide based photocatalysis for the degradative oxidation of organic pollutants**. Tese de Doutorado, Universidade do Porto, Portugal, 2008.
- SUBRAMANIAN, M.; KANNAN, A. Photocatalytic degradation of phenol in a rotating anular reactor. **Chemical. Engineering Science**. v.65, p. 2727-2740, 2010.
- SULEKA, F.; FERNANDEZ, D.P.; KNEZA, Z.; HABULINA, M. SHELDONB, R.A. Immobilization of horseradish peroxidase as crosslinked enzyme aggregates (CLEAs). **Process Biochemistry**, 46, p. 765–769, 2011.
- TATOLI, S.; ZAZZA, C.; SANNA, N.; PALMA, A.; ASCHI, M. The role of Arginine 38 in horseradish peroxidase enzyme revisited: A computational investigation. **Biophysical Chemistry**, v. 141, p. 87–93, 2009.
- WANG, C.; FENG, Y.; GAO, P.; REN, N.; LI, B. Simulation and prediction of phenolic compounds fate in Songhua River, China. **Science of the Total Environment**, v. 431, p. 366–374, 2012.
- YAO, R.; SUN, M.; WANG, C.; DENG, S. Degradation of phenolic compounds with hydrogen peroxide catalyzed by enzyme from *Serratia marcescens* AB 90027. **Water Research**, v. 40, p. 3091–3098, 2006.

NOVAS NORMAS PARA SUBMISSÃO DE ARTIGOS À REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL

(aprovadas pelo Conselho Editorial em 14 de setembro de 2014)

A Revista de Química Industrial (RQI) publica artigos técnico-científicos relacionados à área industrial e à pesquisa, desenvolvimento e inovação (P&D&I), inclusive o desenvolvimento de técnicas analíticas. Também publica resenhas de livros e outros tópicos das áreas de engenharia química e da química industrial.

Serão aceitos estudos de caso quando contribuírem para aumentar o entendimento acerca de aspectos como riscos à saúde, impactos ambientais, ecoeficiência, emprego de novos materiais etc.

São também bem-vindos artigos versando sobre Educação e História da Química que estabeleçam um elo com a área industrial.

INSTRUÇÕES GERAIS

a) A submissão de um artigo à RQI implica que ele não foi previamente publicado, salvo na forma de resumo ou parte de um trabalho acadêmico (monografia, dissertação, tese), não está sendo submetido simultaneamente a outra revista e não será submetido futuramente, caso aceito para publicação na RQI. Subentende-se que o autor responsável pela submissão tem o consentimento dos demais coautores e das respectivas instituições a que pertençam. Os autores ficam desde já cientes de que todos os direitos autorais do artigo submetido pertencerão à Associação Brasileira de Química, caso o mesmo seja aceito para publicação.

b) Os artigos poderão ser escritos em Português ou Inglês. No caso de artigos em língua inglesa, o texto que não possuir qualidade mínima apropriada a uma publicação em periódico será devolvido aos autores.

c) Todos os artigos devem ser digitados em fonte Arial corpo 11, espaçamento 1,5 entre linhas, margens 2,5 cm e alinhamento justificado. O arquivo deve estar em um dos formatos .doc, .docx ou .rtf e não pode conter qualquer tipo de marcação.

d) A primeira página deverá conter na parte superior o título do artigo (em português e inglês), os nomes completos dos autores e suas respectivas instituições de vínculo (nome e endereço completo, incluindo cidade, estado e país). O autor responsável pelo artigo deve incluir um e-mail de contato. A seguir, deverá constar o resumo, limitado a 150 palavras, três palavras-chave (separadas por vírgulas) e a tradução de ambos para a língua inglesa (abstract, keywords). O resumo deve citar sucintamente o propósito do artigo, os resultados mais relevantes e as conclusões principais.

e) Os artigos submetidos devem enquadrar-se em uma das categorias abaixo:

Artigo completo: refere-se a estudos completos e inéditos. Deve ser estruturado de acordo com a ordem: Introdução - Materiais e métodos - Resultados e discussão – Conclusões – Agradecimentos - Referências.

Comunicação: também se refere a estudo inédito, mas com uma quantidade reduzida de dados experimentais que, contudo, possuem impacto significativo para justificar uma publicação.

Nota técnica: seção destinada à divulgação de métodos analíticos, técnicas laboratoriais ou industriais e aparelhagens desenvolvidas pelos autores do artigo. Deve seguir a mesma estrutura apresentada para os artigos completos.

Revisão: serve à divulgação do estado da arte de uma determinada área da química pertinente ao escopo da RQI.

Opinião: pesquisadores e profissionais renomados de uma determinada área da química abrangida pela RQI podem, a exclusivo convite do Editor, ser convidados a redigir um artigo versando sobre pontos específicos de suas áreas, tais como: política industrial, perspectivas econômicas, mercado de trabalho, investimentos em P&D&I etc.

Para a preparação de seu artigo, a íntegra das normas de submissão pode ser consultada acessando <http://www.abq.org.br/rqi/instrucoes-para-submissao-de-artigos-tecnicos-cientificos.html>.