

Ano 85 Nº 755 2º trimestre de 2017
ISSN: 23581697



Revista de Química Industrial

Edição Eletrônica 13 do Nº 755

Na contramão da crise a
Associação Brasileira de Química
mantém todos os seus
eventos em 2017

ETANOL

SEGUNDA GERAÇÃO

Um Desafio de P & D
para o Brasil



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA **2017**



Simpósio Nacional
de Biocombustíveis

Biocombustíveis

X

Sustentabilidade

Recife - Pernambuco
24 a 26 de abril de 2017
Trabalhos: 16 de março



Simpósio
Brasileiro de
Educação
Química

IMPEQUI

**Saberes tradicionais e científicos:
diálogos na Educação Química,**

Manaus - Amazonas
7 a 9 de agosto de 2017
Trabalhos: 29 de junho



Encontro Nacional
de Tecnologia Química

**Tecnologia Química e
Recursos Naturais**

Goiânia - Goiás
4 a 6 de setembro de 2017
Trabalhos: 15 de agosto



Congresso Brasileiro
de Química

**Megatendências: Desafios e
oportunidades para o futuro da Química**

Gramado - RS
23 a 27 de novembro de 2017
Trabalhos: 10 de agosto

Informações: www.abq.org.br

Editorial

De vez em quando se abordam neste Editorial aspectos históricos envolvendo a nossa Associação Brasileira de Química. Este número da RQI dá particular destaque ao passado da ABQ: afora a tradicional seção "Aconteceu na RQI", um sumário do primeiro CBQ ocorrido em Porto Alegre (em 1947) e a entrada no portal da Associação de toda a coleção completa dos Anais da ABQ e dos números da RQI editados entre 1949 e 1959 são passados em revista. O leitor pode ainda apreciar uma tabela contendo todos os CBQs realizados desde 1922 em nossa matéria sobre os eventos da ABQ para este ano.

Falando em eventos, importantes modificações afetarão alguns dos que são promovidos pela ABQ no que diz respeito à sua periodicidade; algumas sedes para os anos vindouros já estão definidas e novos eventos estão por vir. Acompanhe e programe-se para essas mudanças. A 10ª edição do BIOCOM, em Recife, mostra que, apesar da crise, a ABQ continua a primar pela qualidade de seus eventos: foi muito bem avaliado pelos seus participantes, tal como já ocorrera com o 55º CBQ de Belém, ano passado. De julho a outubro, ao ritmo de um evento por mês, teremos um segundo semestre bastante movimentado, como podemos ver na matéria preparada pelo gerente de eventos, Celso Fernandes.

A matéria de capa foca assunto muito pertinente ao BIOCOM deste ano: etanol de segunda geração (Etanol 2G). Três especialistas traçam um quadro muito preciso do estado da arte da produção desse combustível, destacando os desafios tecnológicos e o papel de peso do Brasil no cômputo internacional da pesquisa e produção de etanol. O Editor recomenda a leitura da matéria do número 742 (Biodiesel e Bioetanol) para um panorama ainda mais completo da P & D em biocombustíveis.

Cinco trabalhos focam aspectos bastante variados da química, mas representam campos ativos em P & D acadêmicos e industriais, aliás, marca que sempre caracterizou as edições desta revista.

Aos nossos caros leitores, fiquem ligados nas novidades que este número traz. Aproveitem tudo o que a RQI tem a oferecer!

RQI: uma revista em constante evolução. A química aplicada no Brasil passa por aqui!

Júlio Carlos Afonso
Editor

EXPEDIENTE

RQI – Revista de Química Industrial

(www.abq.org.br/rqi)

Órgão oficial da Associação Brasileira de Química para divulgar os eventos que promove; publicar matérias relevantes na área de química, como entrevistas com eminentes personalidades da ciência e tecnologia em geral, artigos técnicos, técnico-científicos e científicos relacionados à área industrial, P&D (inclusive em escala de laboratório) e desenvolvimento de técnicas analíticas, bem como resenhas de livros e outras publicações. A convite do Editor, a RQI publica artigos de opinião de pessoas convidadas.

Indexada no Chemical Abstracts. Indexada no Qualis da CAPES nas áreas de Ciências Agrárias I (B5), Ciências Ambientais (B4), Engenharias II (B4), Engenharias III (B5), Geociências (B5), Interdisciplinar (B4) e Química (B5). Para fins de citação, a abreviatura da revista a ser usada é *Rev. Quim. Ind.*

Fundador

Jayme da Nóbrega Santa Rosa (1903-1998)

Editor

Julio Carlos Afonso (UFRJ)
e-mail: editordarqi@abq.org.br

Editor Associado

Airton Marques da Silva (UECE)

Conselho Editorial

Alvaro Chrispino (CEFET-RJ)
Cláudio José de Araújo Mota (UFRJ)
David Tabak (FIOCRUZ)
Eduardo Falabella Sousa-Aguiar (CENPES e UFRJ)
Geraldo André Fontoura (Bayer e UFF)
Gil Anderi da Silva (USP)
Magda Beretta (UFBA)
Maria de Fátima Vitória de Moura (UFRN)
Newton Mario Battastini (SINDIQUIM - RS)
Peter Rudolf Seidl (UFRJ)
Sergio Roberto Bulcão Bringel (INPA e CRQ-XIV)
Silvana Carvalho de Souza Calado (UFPE)
Viridiana Santana Ferreira-Leitão (INT)

Capa, arte e diagramação

Adriana Lopes - asl.eventos@globo.com

Impressão

Gráfica Nova Brasileira - guilhermeventurelli@gmail.com

Associação Brasileira de Química

(www.abq.org.br)

Utilidade Pública Federal:

Decreto nº 33.254 de 08/07/1953

Av. Presidente Vargas, 633 sala 2208

20071-004 – Rio de Janeiro – RJ

Tel/fax: 21 2224-4480

e-mail: rqi@abq.org.br

© É permitida a reprodução dos artigos e reportagens desde que citada a fonte. Os textos assinados são de responsabilidade de seus autores. Normas para envio de artigos: ver na página 68 e no portal www.abq.org.br/rqi.



ISSN: 2358-1697

Revista de Química Industrial

Ano 85 Nº 755 2º trimestre de 2017

Edição Eletrônica 13

Sumário

-  **1** Editorial
-  **2** Sumário e expediente
-  **3** Capa
Etanol 2ª Geração: Um desafio de P&D para o Brasil
-  **11** Artigo de Opinião
Ecos de um CBQ distante
-  **12.1** Caderno de Química Verde
-  **13** Aconteceu
Biocombustíveis em Recife
-  **14** Acontecendo
Eventos em Foco
-  **18** Artigo de Opinião
Publicações Históricas da Química Brasileira
-  **20** Aconteceu na RQI
-  **24** Agenda
-  **25** Índice de Trabalhos

Capa

2^a ETANOL

Geração: Um Desafio de P & D para o Brasil

Com 25% de participação no mercado global, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo depois dos EUA. Enquanto os EUA dependem do milho para produzir etanol, o Brasil produz a partir da cana-de-açúcar. O emprego de etanol como combustível remonta a princípios do século XX, mas que só ganhou força nos anos 1970 com a crise do petróleo que resultou na criação do Programa Nacional do Alcool, o PROÁLCOOL. O programa acelerou o investimento público e privado na produção do bioetanol, tornando-se a peça central do setor de energia brasileiro. A introdução, em 2003, dos veículos flex (FFV), que podem ser abastecidos tanto com gasolina quanto com etanol hidratado, se tornou rapidamente o padrão da frota de carros brasileira. Em 2014, os veículos flex respondiam por 88% das vendas de veículos leves. Os benefícios ambientais do etanol em relação aos demais tipos de combustível permitiram ao Brasil tornar-se líder do espaço de combustíveis alternativos.

De acordo com estudo publicado pela Universidade da Pennsylvania em 2016, acontecimentos recentes apontam para outros desafios à indústria brasileira do etanol. A descoberta, em 2007, de reservas de petróleo na camada de pré-sal no litoral do país e a queda brusca dos preços do petróleo em 2015 contribuíram para que o etanol perdesse força. Do ponto de vista da oferta, o processamento do etanol de primeira geração (1G) está começando a dar sinais de cansaço.

No período 2013-2014, foram construídas apenas três novas usinas de etanol, ante 30 entre 2008 e 2009. O rendimento da produção convencional estagnou em 6.000 L por hectare.

Começa então a produção do etanol de

segunda geração (2G) ou bioetanol, que depende de melhorias no processo tecnológico e de inovação no tocante à matéria-prima para que haja ganhos significativos de economia. Desde 2011, as empresas brasileiras investiram pesadamente no desenvolvimento de tecnologias 2G. Se forem bem-sucedidos, esses avanços, combinados com as vantagens relativas de custos do Brasil e vasta quantidade de terra arável, poderão transformar radicalmente o papel do país no mercado global de etanol.

O Brasil é um país com uma situação bastante privilegiada no que diz respeito a combustíveis alternativos. Recentemente, o biodiesel entrou na pauta das alternativas, desta vez em substituição ao diesel comum (veja matéria publicada no número 742 da RQI). E, novamente, o Brasil se destaca no cômputo internacional. A Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) colaboram para o desenvolvimento de diferentes tecnologias de processamento de biomassa através da parceria entre os laboratórios Bioetanol (UFRJ) e Biocatálise (INT).

Por tudo isso, a Revista de Química Industrial abre espaço para entrevistar três pesquisadoras ligadas aos laboratórios supracitados para oferecer aos nossos leitores uma visão ampla e atualizada do tema etanol 2G. Assim, foram convidadas Elba Pinto da Silva Bon, Professora Titular do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e Coordenadora do Laboratório de Bioetanol, Viridiana Santana Ferreira Leitão, pesquisadora do INT e Gerente do Laboratório de Biocatálise da Divisão de Catálise e Processos Químicos do INT, e Ayla Sant'Ana da Silva, pesquisadora do referido Laboratório de Biocatálise.



Figura 1: Principais etapas de produção do etanol de segunda geração, incluindo a caracterização química do material

RQI: O que se define por etanol de 2ª geração?

O etanol de segunda geração (etanol 2G), também chamado de etanol celulósico, pode ser definido como o etanol obtido a partir da fermentação de açúcares provenientes dos polissacarídeos da biomassa lignocelulósica, que é a parede das células vegetais. Em geral, o processo de produção de etanol de segunda geração envolve as seguintes etapas principais: (i) pré-tratamento da biomassa; (ii) hidrólise enzimática do material pré-tratado; (iii) fermentação dos açúcares resultantes da hidrólise e (iv) a destilação do etanol. É importante também que a biomassa seja quimicamente caracterizada (Figura 1). O principal açúcar obtido a partir dos polissacarídeos da biomassa é a glicose (hexose - açúcar de seis carbonos), resultante da hidrólise do polissacarídeo celulose e a xilose e arabinose (pentoses-açúcares de cinco carbonos), e também manose e galactose (hexoses), resultantes da hidrólise da hemicelulose. O principal açúcar resultante da hidrólise da hemicelulose varia de acordo com a origem da biomassa, sendo a xilose em angiospermas, como a cana de açúcar, e a manose como em gimnospermas, não sendo esta, entretanto, uma regra geral. Existe um grande interesse nos estudos que visam aumentar a eficiência das etapas de conversão da celulose em glicose, pois este açúcar é prontamente fermentável a etanol pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Neste caso teríamos uma abordagem mais conservadora em relação a atual indústria sucroenergética, onde a produção de etanol de primeira geração (a partir da sacarose contida no caldo da cana) é totalmente baseada na fermentação de hexoses. O aumento da

conversão da celulose em glicose pode ser obtido tanto através do melhoramento da etapa de pré-tratamento da biomassa, quanto da etapa de hidrólise enzimática da celulose. Outra área intensamente estudada é a modificação genética da *Saccharomyces cerevisiae* de forma a se obter leveduras capazes de cofermentar glicose e os açúcares provenientes da hemicelulose, o que aumentaria o rendimento de conversão dos polissacarídeos da biomassa em etanol. Esta possibilidade seria uma novidade em relação ao processo fermentativo atualmente empregado no setor de produção de etanol de primeira geração.

RQI: Quais são as matérias-primas que têm mais potencial para produzir o etanol de 2ª geração? Quais as vantagens e desvantagens dessas matérias?

No Brasil, as matérias-primas com maior potencial para a produção de etanol de segunda geração são as biomassas obtidas a partir do processamento da cana-de-açúcar, o bagaço e a palha. O bagaço é o resíduo fibroso obtido após a compressão e moagem do colmo da cana para extração do caldo rico em sacarose, enquanto a palha é uma mistura de folhas secas e verdes e dos ponteiros das plantas, onde parte é deixada no solo após a colheita mecanizada. Hoje, o Brasil produz cerca de 650 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano, destinadas tanto para a produção de etanol de primeira geração quanto para a produção de açúcar. O colmo da cana é composto de 70-75% de água, 12-15% de sólidos solúveis (sacarose, ácidos orgânicos, sais, entre outros) e 12-15% de



sólidos insolúveis (material fibroso – bagaço). Alguns estudos estimam que a palha resultante da colheita de uma tonelada de colmo fresco estaria entre 120 e 140 kg.

Desse modo, considerando a produção atual de cana-de-açúcar de 650 milhões de toneladas, estima-se que para cada tonelada de colmo processado sejam produzidos cerca de 250-300 kg de resíduos lignocelulósicos (massa seca), o que representa uma geração superior a 160 milhões de toneladas de bagaço e palha anualmente. Além da grande disponibilidade, o uso da biomassa da cana para a produção de etanol de segunda geração representa uma vantagem estratégica pelo fato deste material já estar disponível nas usinas como é o caso do bagaço e da palha, que pode ser levada após a colheita, evitando um custo elevado com o transporte da biomassa ao local de processamento. Os principais produtos do setor sucroenergético hoje são o etanol, o açúcar e a cogeração de energia. Em um cenário em que a produção de etanol lignocelulósico seja incluída nesse setor, essa tecnologia será complementar às já existentes e consolidadas, beneficiando-se ainda da energia gerada nas usinas. É importante pontuar que atualmente grande parte do bagaço gerado é utilizado para a produção de vapor e eletricidade (processo de cogeração), o que poderia ser um argumento contra o uso da biomassa da cana para a produção de etanol de segunda geração, pois haveria uma competição pelo uso da matéria-prima

RQI - 2º trimestre 2017

dentro da usina. Contudo, em um cenário em que haja a substituição dos sistemas atuais de cogeração por equipamentos mais eficientes, espera-se que o excedente de bagaço não aproveitado aumente e fique disponível para a produção de etanol 2G. Além disso, estima-se que parte da palha possa ser recolhida do campo aumentando a quantidade de biomassa disponível nas usinas, porém o percentual a ser recolhido deve ser determinado de acordo com as condições do solo e clima em cada local, de modo a não causar prejuízo para a qualidade do solo. Adicionalmente, a queima da biomassa da cana pode também ser substituída ou complementada pela queima da lignina, material residual obtido após a produção do etanol de segunda geração.

Outros países apresentam conjunturas climáticas, geográficas e políticas completamente distintas do Brasil, o que irá impactar na escolha da biomassa ideal e mais disponível para a produção de etanol de segunda geração. Os Estados Unidos têm investido bastante em resíduos lignocelulósicos provenientes da indústria do milho, a semelhança do Brasil, buscando associar a produção de primeira e segunda geração. Além disso, muitos estudos foram realizados com gramíneas locais, como o *switchgrass*, a fim de aproveitar um recurso natural profuso em certas regiões do país. Na Europa, muitos projetos foram realizados com o objetivo de estudar o potencial da palha de trigo, um resíduo lignocelulósico produzido em abundância no

Tabela 1. Unidades de produção de etanol construídas ao redor do mundo com capacidade de produção superior a 40 milhões de litros por ano

Empresa	Localização	Capacidade (10 ⁶ L)	Matéria-prima
Granbio	Alagoas, Brasil	82,0	Palha de cana-de-açúcar
Raízen	São Paulo, Brasil	40,0	Bagaço de cana-de-açúcar
Beta Renewables	Crescentino, Itália	50,0	Gramínea (<i>Arundodonax</i>), <i>hardwood</i>
Dupont	Iowa, EUA	113,5	Palha de milho
Abengoa	Kansas, EUA	94,6	Palha de milho
POET/DSM	Iowa, EUA	75,7	Palha de milho

continente. Países escandinavos e o Japão, por sua vez, adquiriram conhecimento no processamento de resíduos de madeira, tanto *softwood* quanto *hardwood*, e palha de arroz, respectivamente, buscando desenvolver tecnologia para os resíduos mais propícios para cada país.

RQI: Existe alguma tecnologia hoje viável técnica e economicamente para produção do etanol de 2ª geração? Quais são os maiores desafios para o desenvolvimento de processos economicamente viáveis?

Nos últimos anos, foram iniciados seis projetos pioneiros de produção de etanol de segunda geração em larga escala ao redor do mundo, com produção superior a 40 milhões de litros (Tabela 1). Dois desses projetos estão localizados no Brasil, capitaneados pelas empresas GranBio e Raízen.

Apesar da importância e da escala destes projetos, existem poucos dados de domínio público sobre a produção de etanol por estas empresas, sendo prematuro determinar a viabilidade técnica e econômica das diferentes opções tecnológicas utilizadas. A operacionalização dessas unidades é de extrema importância para o setor, uma vez que permitirá a avaliação dos custos do processo baseado na experiência real ao invés da estimativa por projeções. Além disso, a tendência é que ocorram adaptações no processo com o objetivo de transpor

desafios de operação em larga escala que não puderam ser identificados nos estudos em laboratório ou plantas-piloto.

O que se pode afirmar é que o grande desafio econômico do etanol de segunda geração está no processo de conversão, pois a recalitrância da biomassa lignocelulósica é a grande barreira associada aos custos de operação. No processo, isso se traduz em um alto investimento nas etapas de pré-tratamento e hidrólise enzimática, etapas necessárias para a conversão da celulose em glicose de forma eficiente.

RQI: No Brasil o bagaço da cana-de-açúcar tem sido a matéria-prima mais utilizada na produção de etanol de 2ª geração? Por quê?

Porque este material já está disponível nas usinas, não havendo custo adicional para o seu transporte. Como a biomassa é um material leve, o transporte de grandes volumes não é viável economicamente. Assim, conforme mencionado na segunda resposta, o Brasil possui a vantagem estratégica de poder utilizar o bagaço e a palha de cana, proveniente do processamento do etanol de primeira geração, que estão disponíveis *in situ*. Neste contexto, seria interessante ressaltar também que a biomassa da cana tem se mostrado mais susceptível, em relação a outros materiais lignocelulósicos, aos processos de pré-tratamento e

hidrólise enzimática, com vantagens operacionais, de custo e de rendimento do processo. Embora seja possível utilizar outras matérias-primas, este desenvolvimento deve ser regional e descentralizado para evitar o transporte destes materiais.

Outro ponto importante é a escala de geração destes materiais, que precisa ser abundante para que o seu emprego com finalidade energética se torne interessante. Vale destacar que um país com dimensões continentais como o Brasil poderia sim investir localmente em outros materiais lignocelulósicos para a produção de etanol e bioprodutos. Talvez esta seja uma alternativa real para um futuro próximo. É relevante comentar também que o Governo Federal e governos estaduais, impulsionados pelas vantagens do uso da biomassa de cana-de-açúcar para a produção de etanol celulósico, investiram consideravelmente em projetos de P & D nesse tema nos últimos 10 anos. Com isso, a academia, assim como o setor industrial, adquiriu grande maturidade no conhecimento da biomassa de cana-de-açúcar e a cerca do seu processamento. Durante muitos anos, grande foco foi dado ao bagaço de cana-de-açúcar, devido ao fato da palha ser ainda um resíduo inexistente, uma vez que as plantações sofriam queima antes da colheita. Com a proibição da prática das queimas e a introdução da colheita mecanizada, viu-se também a necessidade e a oportunidade de avaliar o potencial da palha para a produção de etanol celulósico.

Todo o investimento feito em P & D e o conhecimento gerado a partir dele conferiram maior segurança para a implantação de projetos de produção de etanol de segunda geração em maior escala, como explicitado na resposta anterior.

Hoje existem duas unidades de produção de etanol de segunda geração no Brasil, no entanto, a de maior capacidade opera majoritariamente com a palha de cana-de-açúcar, enquanto a outra com bagaço.

RQI: Além de organismos públicos como a EMBRAPA, tem conhecimento de empresas privadas que investem em P & D em etanol de 2ª geração?

Como mencionamos, existem duas empresas no Brasil com investimentos concretizados em unidades em larga escala de produção de etanol celulósico, ambas instaladas com apoio do BNDES. Por muitos anos, diversas empresas no país e no exterior investiram recursos em P & D em etanol celulósico, como, por exemplo, a Petrobras. Se pensarmos globalmente, grandes atores mundiais do setor de fermentação e produção de enzimas, como Novozymes, DSM, Genencor, Dupont, Abengoa, entre outros, vêm investindo ou investiram durante décadas nessa tecnologia.

Hoje, existe certa mudança de paradigma já difundida entre pesquisadores da área e empresários, baseada na possibilidade de produção de etanol de segunda geração no contexto de uma





biorrefinaria. O conceito de biorrefinaria é análogo ao que se conhece hoje como “refinarias de petróleo”, que produzem múltiplos produtos a partir do petróleo. A concretização da produção de etanol de segunda geração em unidades de grande escala pode abrir a oportunidade para a implantação de sistemas produtivos visando uma maior diversidade de produtos, incluindo produtos de maior valor agregado que podem influenciar positivamente na viabilidade econômica da produção de etanol.

Produtos derivados da biomassa, dentro do conceito de biorrefinaria, poderiam ser obtidos a partir dos xaropes de biomassa que seriam submetidos a outros processamentos por rotas químicas (sucroquímica) ou bioquímicas, que serviriam como substrato para a produção, por fermentação bacteriana, de solventes e diferentes ácidos orgânicos, entre outros produtos. Os xaropes de biomassa poderiam ser utilizados também como substrato para a produção de hidrogênio por rota biológica.

RQI: Que vantagem o etanol de 2ª geração têm sobre o etanol de 1ª geração?

O etanol de primeira geração é produzido no Brasil a partir da fermentação da sacarose presente no caldo da cana-de-açúcar e, nos Estados Unidos, a partir do amido de milho, que é hidrolisado enzimaticamente a glicose. Em ambos os casos, as tecnologias e os mercados já são maduros e

consolidados.

No entanto, existem algumas dificuldades no processo baseado na primeira geração, que impedem a sua plena e contínua expansão. Quando mencionamos as dificuldades do processo, estamos nos referimos a questões relacionadas à: (i) sazonalidade no fornecimento e à disponibilidade da matéria-prima; (ii) competição entre a destinação das matérias-primas como alimentos ou combustíveis; (iii) uso de água para irrigação, recurso cada vez mais escasso; (iv) contínua expansão do uso de terras agriculturáveis para produção de combustíveis; entre outros.

Todos esses fatores levaram à busca por novas tecnologias alternativas que pudessem ser associadas à primeira geração, buscando a expansão sustentável da produção de etanol.

Foi nesse contexto que a biomassa lignocelulósica foi apontada como um dos recursos naturais mais importantes para a geração de etanol, além de outros produtos com valor agregado. O uso fontes lignocelulósicas tem o potencial de aumentar a produção de etanol, sem expandir a fronteira agrícola, conseqüentemente, tendo menor impacto no uso de terras destinadas a produção de alimentos.

Outro aspecto importante é a valorização deste resíduo e a redução do impacto ambiental associado ao setor, uma vez que cana-de-açúcar está tendo um percentual de aproveitamento muito maior.

RQI: Qual o papel do profissional na área química no desenvolvimento da tecnologia do etanol de 2ª geração?

O desenvolvimento deste setor abre inúmeras oportunidades para o profissional da área química. Podemos começar pela caracterização química do material lignocelulósico e das diferentes correntes sólidas e líquidas resultantes do processamento da biomassa. Vale lembrar que a biomassa é um material de origem biológica e, assim sendo, muito diversificado – o desafio analítico não é pequeno, porém é a base para o desenvolvimento de opções tecnológicas para materiais de diferentes origens.

O profissional da área da química pode atuar também na etapa de pré-tratamento da biomassa. Nesta etapa, podem ser utilizados processos físicos, químicos ou combinados, que alteram a estrutura e composição química do material, gerando subprodutos desejáveis e indesejáveis – este é um universo apenas parcialmente conhecido, sendo, por exemplo, um grande desafio a identificação dos fenóis gerados a partir da lignina.

Dependendo das condições do processamento ácido, e também de pré-tratamentos avançados que usem determinados líquidos iônicos, podem ser formados compostos de extremo interesse comercial, como os furanos – também um mundo extremamente promissor e um desafio analítico.

Saindo um pouco do foco em etanol 2G, seria importante retomar e enfatizar aqui o conceito de biorrefinaria mencionada anteriormente, pois a

tecnologia de liberação de açúcares C5 e C6 da biomassa lignocelulósica abre inúmeras possibilidades de obtenção de produtos químicos, além do etanol, a partir destas duas correntes.

Estes açúcares podem ser utilizados em processos químicos e bioquímicos para a produção de uma grande diversidade de produtos que podem impactar diferentes setores industriais (alimentos, polímeros, têxtil, cosméticos entre outros) através de uma química mais sustentável, tendo como base o processamento de materiais renováveis e abundantes.

O grande desafio, entretanto, diretamente relacionado com competências em química, é o desenvolvimento de processos de separação, economicamente viáveis, em nível industrial, dos diferentes açúcares de seis e cinco carbonos, acima referidos, resultantes da hidrólise dos polissacarídeos da biomassa.

Estas correntes, contendo apenas um tipo de açúcar, poderiam ser eficientemente utilizadas, em rotas avançadas, por uma Indústria Sucroquímica, uma grande vocação brasileira, ainda largamente inexplorada.



Localização do Laboratório de Bioetanol na UFRJ

RQI: Que mensagem final gostariam de deixar aos leitores da revista?

A biomassa da cana-de-açúcar, disponível em quantidades industriais, apesar do seu uso para cogeração, é o “petróleo leve” das biomassas, e é brasileiro – um potencial largamente inexplorado e que poderia contribuir de forma decisiva para o desenvolvimento da química verde no país. Embora o seu uso para a produção de etanol de segunda geração seja uma vertente importantíssima por razões ambientais, o custo deste etanol sofre com a competição interna que é o custo do nosso etanol de primeira geração, que é o mais barato do mundo.

Mas não pensemos apenas na biomassa da cana-de-açúcar - a segurança energética a partir do uso da biomassa deve explorar, de forma mais consistente, via políticas públicas, o potencial de culturas alternativas que complementaríamos o já bem estabelecido sistema de produção de combustível e energia a partir da cana-de-açúcar. Este potencial, se implementado, contribuirá para o aumento da oferta de energia renovável no Brasil, além de assegurar fontes de suprimento em todas as épocas do ano e em diferentes regiões do país, aumentando a segurança energética. Apesar de todas as vantagens discutidas, a expansão do uso da energia da biomassa deve ser bem planejada e gerenciada sob a égide da sustentabilidade e da preservação ambiental, onde se inclui a manutenção da qualidade do solo, do ar, dos recursos hídricos e dos biomas e sem competir com a produção de alimentos. Esta perspectiva precisa ser também realista; o uso da biomassa não será a solução universal para a demanda nacional e internacional de energia. Terá, entretanto, juntamente com outras fontes renováveis e não renováveis, um papel relevante na matriz energética brasileira e internacional.

Deveríamos estar nos preparando, como país, para liderar esta tecnologia e ser um dos maiores atores internacionais na produção de biocombustíveis, assim como na indústria química de base renovável, não apenas pelas vantagens

associadas à abundância de recursos naturais, mas principalmente visando a conservação ambiental e o aproveitamento da qualificação profissional resultante dos últimos anos de investimento governamental e privado.

NOTAS DO EDITOR

→ As entrevistadas podem ser contatadas por meio de seus endereços eletrônicos:

Ayla Sant'Ana: ayla.santana@int.gov.br
(<http://lattes.cnpq.br/4476123801492144>)

Elba Bon: elba1996@iq.ufrj.br
(lattes.cnpq.br/4489641178548782)

Viridiana Leitão: viridiana.leitao@int.gov.br
(lattes.cnpq.br/1582611321201876)

→ Laboratórios onde se pesquisa etanol 2G:

Laboratório de Biocatálise

Divisão de Catálise e Processos Químicos
Instituto Nacional de Tecnologia – MCTIC
Av. Venezuela, 82, Centro,
Rio de Janeiro, RJ
Tel.: (+55 21) 2123-1108
<http://www.int.gov.br/catalise-e-processos-quimicos/429-pt-br/pesquisa-e-desenvolvimento/catalise-e-processos-quimicos/7916-laboratorio-de-biocatalise>

Laboratório Bioetanol

Centro de Tecnologia, Unidade IVIG
Av. Pedro Calmon, S/N - Bloco P, P4 - Lab.
Bioetanol
Cidade Universitária - Ilha do Fundão
Rio de Janeiro - RJ
Tel: (+55 21) 3209-6590 / 3209-6591
www.bioetanol-ufrj.com.br



Ecoss de um CBQ distante



Aspectos da cidade de Porto Alegre em 1947

Fonte: Revista Brasileira de Química (ciência e indústria), número 126, abril de 1947, p. 208

5º Congresso da Associação Química do Brasil (AQB)

De 24 de fevereiro a 1º de março de 1947 ocorreu em Porto Alegre o primeiro congresso de química na capital do Rio Grande do Sul.

Era o 5º Congresso da AQB, as raízes mais novas da nossa ABQ de hoje. Depois dessa edição, Porto Alegre acolheu os CBQs dos anos de 1956, 1971, 1980, 1988, 1994, 2001 e 2009.

A importância desse evento pode ser avaliada tanto pela cobertura jornalística quanto pelo espaço dedicado a ele por revistas de Química da época (Revista de Química Industrial, Revista Brasileira de Química, Química e Indústria, Boletim da AQB, etc.).

110 participantes apresentaram 63 trabalhos. Além da programação científica, houve espaço para visitas técnicas (fábrica de tecidos de lã e linho Renner, minas de carvão de São Jerônimo, Abramo Eberic de metalurgia especializada, Força, Luz e Gás de Porto

Alegre) e momentos de confraternização como atestam as fotos publicadas na Revista Brasileira de Química (ciência e indústria) de abril de 1947.

Além disso, o evento foi o berço para o lançamento das bases que levariam à fundação da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, em outubro daquele ano.



ASPECTOS DAS VISITAS À SÃO JERÔNIMO E CAXIAS, CHURRASCOS EM S. JERÔNIMO, CAXIAS E PORTO ALEGRE. NO QUADRO EM BAIXO DA MEZA, A CHUVA FOI A CONSEQUÊNCIA: A CAÍDA DAS ALTURAS...

Congresso

5º Congresso da Associação Química do Brasil

Realizado em Porto Alegre

24 - 2 a 1 - 3 - 947

Noticiário

ORGANIZAÇÃO DAS DIVISÕES CIENTÍFICAS

Programa do Congresso

Divisão de Química Analítica:

Presidente — Oscar Bergstrom de Lourenço;
Secretário — Antonio Furia.

Divisão de Química Tecnológica:

Presidente — Bernardo Geisel;
Secretário — Leopoldo Miguez de Mello.

Divisão de Química Orgânica, Biológica e Agrícola:

Presidente — Oscar Ribeiro;
Secretário — Leandro Vettori.

Divisão de Química Inorgânica e Físico-Química:

Presidente — Francisco Maffei;
Secretário — Jaime Ptolomy da Rocha.

FEVEREIRO, 24 (2.ª Feira):

- Pela manhã — Inscrição dos Congressistas — Local: Instituto de Química da Escola de Engenharia da Universidade de Porto Alegre.
- Pela tarde — Visitas protocolares (por comissões). Reunião do Conselho.
- Pela noite — Instalação do Congresso. Inst. de Educação.

FEVEREIRO, 25 (3.ª feira):

- Pela manhã — Instalação das Divisões Científicas — Local: Instituto de Química.
- Pela tarde — Continuação dos trabalhos das Divisões Científicas.
- Pela noite — Reunião do Conselho. Ass. Geral.
- Pela noite — Ass. Geral.

FEVEREIRO, 26 (4.ª feira):

- Pela manhã — Continuação dos trabalhos das Divisões Científicas. Vis. Renner.
- Pela tarde — Conclusão dos trabalhos das Divisões Científicas.
- Pela noite — Recepção na Assoc. dos Engenheiros.

FEVEREIRO, 27 (5.ª feira):

- Pela manhã — Visitas às Minas de Carvão de S. Jerônimo.

FEVEREIRO, 28 (6.ª feira):

- Pela manhã — Excursão à Caxias — Visitas à Metalúrgica Abramo Eberle — à Granja União — às Cantinas.

MARÇO, 18 (Sabado):

- Pela manhã — Encerramento — Churrasco de despedida.

TRABALHOS APRESENTADOS

Divisão de Química Analítica	20
Divisão de Química Tecnológica	19
Divisão de Química Orgânica, Biológica e Agrícola	10
Divisão de Química Inorgânica e Físico-Química	14
TOTAL.....	63

Número de Congressistas Inscritos Individualmente 110

O 6º Congresso será em Pernambuco em meados de 1948

CADERNO DE QUÍMICA VERDE

Ano 2 - Nº 5 - 2º trimestre de 2017

Editorial

Notícias recentes parecem indicar que ainda não haja um consenso a respeito de reverter os impactos da ação humana sobre fenômenos climáticos e que existem ameaças aos trabalhos de alto nível sobre fontes de energia renovável e bioprodutos nos EUA. No entanto está cada vez mais firme a determinação de fortalecer a legislação no sentido de seu alinhamento com o Acordo de Paris. A título de exemplo podem ser citadas as manifestações de estados mais progressistas daquele país, como a Califórnia e Nova Iorque e, principalmente, de seus maiores municípios, de seus compromissos com o Acordo. Por outro lado o governo chinês está reduzindo a geração de energia a partir do carvão e permitindo ações legais contra empresas poluidoras (especialmente da indústria química!). Ao mesmo tempo ganham força os projetos visando tornar mais sustentáveis as grandes empresas de tecnologia de ponta.

Para o Brasil, entretanto, o momento não é dos mais propícios. O país conta com uma das matrizes energéticas das mais sustentáveis do mundo e o seu consumo de biocombustíveis tende a crescer, mas o compromisso de preservar as reservas florestais corre sério risco. Infelizmente poucos entendem o papel da biodiversidade como fonte de espécies de maior produtividade e especificidade, mais resistentes a mudanças climáticas e inimigos naturais, e que demandem menos terra, água e outros insumos em lugar de servir apenas para fornecer moléculas bioativas. A implantação de atividades minerais, florestais e agrícolas sem um rigoroso controle de biomas nos quais crescem e se reproduzem pode comprometer uma das mais importantes vantagens comparativas que o país dispõe.

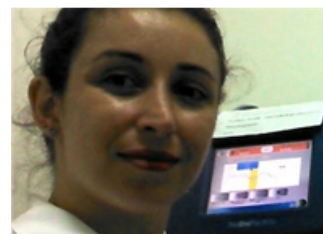
Esta edição marca o primeiro aniversário do Caderno de Química Verde que foi lançado pela Escola Brasileira de Química Verde como um veículo dedicado a aumentar a compreensão geral do papel dos processos químicos na produção sustentável de materiais que assegurem um padrão de vida confortável e seguro à sociedade.

A habitação é um dos segmentos mais importantes de aplicação da química verde pois a fabricação de materiais de construção (como metal, concreto, alvenaria e vidro) é altamente consumidora de energia e responsável por grande parte da geração de gases do efeito estufa. Seus processos de manufatura são intensivos em recursos naturais, requerem muitas etapas de processamento e geram muita poluição.

Peter Seidl
Editor

Neste Caderno

12-2



Alice Pita Barbosa fala sobre a importância da biotecnologia vegetal para a Química Verde.

12-5



Parceria UNIDO / SENAI no ensino da Química Verde.

12-7



A Química Verde na habitação.

12-15 **QUÍMICA VERDE** nas Empresas

Oilseed Solutions: Evolução no processamento da Soja.

Senai Cetiqt: Intensificação de Processos.

12-15 **QUÍMICA VERDE** em Cápsulas

Cana como fonte de combustível de aviação
Resíduos de gordura animal no biodiesel.

12-16 **QUÍMICA VERDE** Eventos

1º Encontro de Professores de Química Verde.
VII Encontro EBQV.

Depoimento de Alice Pita Barbosa acerca da biotecnologia vegetal

Adriana K. Goulart
Escola de Química - UFRJ

O Caderno de Química Verde entrevistou a Dra. Alice Pita Barbosa, bióloga, mestre em botânica e doutora em fisiologia vegetal pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), com pós-doutorado em solos e nutrição de plantas também pela UFV, e em fisiologia molecular de plantas pela University of Nottingham, do Reino Unido. Sua principal linha de pesquisa concentra-se nos efeitos dos estresses abióticos em plantas, principalmente a seca e os metais pesados.

Caderno - Quais são a importância e as possíveis aplicações da biologia vegetal no setor industrial?

Alice - A engenharia genética e a fisiologia molecular de plantas representam uma fonte inesgotável de potencialidades para a indústria cuja matéria prima sejam de origem vegetal, dando-nos a esperança de um dia reduzirmos os desgastes ao nosso planeta e mitigarmos os inúmeros problemas já causados. Um exemplo disso é a redução do uso de combustíveis fósseis através da viabilização do uso do bagaço-de-cana na produção de bioetanol.

A recalcitrância à sacarificação é o principal fator limitante para a conversão da lignocelulose a etanol. Um bom exemplo do uso da engenharia genética na solução desse tipo de problema é um trabalho na revista Nature, em 2007, em que foi verificado que a recalcitrância tanto ao pré-tratamento quanto à digestão

enzimática é diretamente proporcional ao teor de lignina nos caules. Essa conclusão foi possível através do desenvolvimento de linhagens de plantas apresentando expressão reduzida de genes relacionados à biossíntese de lignina por meio de técnicas de engenharia genética. Portanto, hoje sabe-se que o melhoramento genético visando ao aumento da produtividade de bioetanol deve ter como foco a seleção de plantas com baixo teor de lignina. Ressalta-se que o uso de plantas transgênicas, isto é, que expressam genes de outro organismo ou sofreram silenciamento de algum gene, permite entender a função dos genes/proteínas nas plantas, possibilitando a obtenção de produtos vegetais com características mais adequadas e desejáveis para o consumo.

Caderno - E na produção vegetal em si, como esses conhecimentos são aplicados e qual a importância da química neste processo?

Alice - As plantas são organismos sésseis e, por isso, são continuamente submetidas a diferentes agentes ambientais estressantes, bióticos (como a infestação por patógenos e a herbivoria) e abióticos (em função da disponibilidade de água e de nutrientes, temperaturas extremas, salinidade e presença de metais pesados no solos, por exemplo), os quais resultam em queda da fotossíntese e da produtividade de partes vegetais com importância comercial.

Atualmente participo de um projeto que tem como objetivo a identificação de biomarcadores de tolerância à seca em eucalipto visando à seleção de genótipos que possam ser cultivados em regiões potencialmente mais áridas. Estes biomarcadores podem ser desde variações na expressão de um



Alice Barbosa

ou os teores de um um metabólito secundário, até uma característica anatômica foliar ou morfológica da raiz, por exemplo. Por meio de técnicas de PCR em tempo real e *RNA-sequencing*, que permitem verificar a expressão de gene, foram identificados genes/processos diferencialmente ativados em plantas tolerantes e sensíveis à seca, após serem submetidas a essa condição.

É importante ressaltar que os nutrientes móveis na solução do solo são absorvidos pelas raízes junto com a água (em um processo denominado fluxo de massa) em resposta à tensão gerada nos vasos do xilema em respostas às forças transpiracionais. A própria escassez de água contribui para a redução do influxo de nutrientes nas raízes. Ademais, o fechamento estomático (uma das respostas mais genéricas das plantas à seca, como forma de se evitar perdas excessivas de água) reduz essa tensão nos vasos, culminando em menor absorção de água pelas raízes e deficiência de vários elementos essenciais para a manutenção do metabolismo vegetal.

Dessa forma, a seca no solo promove quedas na produtividade de árvores de eucalipto tanto em função da falta de água *per si*, mas também devido às deficiências nutricionais. Como medida mitigatória, as análises da concentração de elementos nas folhas, caules e raízes permitem a otimização do processo de fertilização dos solos, que passa a ocorrer de maneira mais focada nos elementos afetados pela seca, assim como a seleção de genótipos mais eficientes na obtenção destes nutrientes pelas raízes, sendo esse apenas um dos inúmeros exemplos da importância da química na produção de recursos vegetais de importância industrial.

Com relação aos estresses bióticos, a aplicação de pesticidas tóxicos à saúde humana pode ser eliminada com o aumento da resistência ao ataque de pragas por meio de técnicas de melhoramento tradicional ou engenharia genética.

Caderno - Com relação às técnicas empregadas em estudos que objetivam a redução de danos ambientais e riscos à saúde humana: qual a importância da química na execução destas metodologias?

Alice - Antes de responder, gostaria de lançar luz à existência de variações naturais em infinitas características dos vegetais, resultando em diferentes fenótipos em uma mesma espécie. Isso permite a seleção de linhagens naturais com características vantajosas para os seres humanos e o meio ambiente em geral, sem a necessidade de uso de engenharia genética. Um bom exemplo é a existência de uma ampla variação natural nas concentrações do metal pesado cádmio (Cd) em grãos de diferentes variedades de plantas de *Oryza sativa* (arroz) cultivadas sob concentrações traço deste elemento. Essas variações nos teores de Cd em arroz foram descobertas graças à existência de técnicas como a Espectrometria de Massas por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), que permite a detecção de concentrações baixíssimas de vários elementos nos tecidos vegetais. Por meio de técnicas de biologia molecular, verificou-se que essas variações estão associadas à variações na funcionalidade de uma proteína (*Heavy Metal ATPase 3 - HMA3*) situada na membrana dos vacúolos das células radiculares, a qual promove



Floresta de eucalipto com clones apresentando tolerância diferencial à seca, após ser submetida a um período de restrição hídrica

a compartimentalização do Cd e sua consequente destoxificação.

Plantas que expressam a forma funcional deste transportador tendem a apresentar baixas concentrações de Cd nos grãos, ao passo a perda natural de sua função (em decorrência de mutações que ocorreram ao longo do processo evolutivo) faz com que o Cd presente no citosol das células radiculares seja translocado para a parte aérea, acumulando-se no grãos. Sabe-se que este gene está presente em outras espécies e, por conta disso, este conhecimento pode ser aplicado tanto para aumentar a segurança alimentar (por meio da seleção de linhagens que naturalmente concentram o cádmio no vacúolo das células radiculares, evitando-se a translocação deste elemento para a parte aérea e a transferência aos seres vivos via cadeia alimentar) quanto em processos de fitorremediação (utilizando-se genótipos que acumulam o metal pesado na parte aérea), auxiliando na destoxificação de solos e água.

As técnicas de quantificação de elementos químicos em tecidos vegetais também são muito importantes nos estudos de nutrição de plantas, como o exemplo acima relacionado à deficiência nutricional causada pela seca em eucalipto. Cabe acrescentar que já existe a possibilidade do uso conjunto do citômetro de fluxo e do ICP-MS para a quantificação do teor de elementos químicos em nível celular, em que protoplastos (células vegetais isoladas após digestão da parede celular)



Tolerância diferencial de três clones de eucalipto à seca

pertencentes a um tecido vegetal específico, expressando uma proteína fluorescente, são selecionados e destinados à quantificação dos teores dos elementos.

Caderno - Qual a importância da cooperação entre químicos e botânicos para a Química Verde?

Alice - Como exemplificado anteriormente, a cooperação mútua destes profissionais é extremamente importante no setor industrial. Um bom exemplo é a importância da identificação correta das espécies vegetais para a indústria farmacêutica.

Partindo do princípio de que as plantas apresentam ampla variação natural, uma mesma espécie pode apresentar variedades com diferentes tipos de tricomas glandulares, os quais produzem substâncias medicinais ou tóxicas, em diferentes proporções.

O problema é que as diferentes variedades de uma mesma espécie de planta medicinal podem ser morfológicamente similares entre si, mas distintas em termos de tipos de tricomas e substâncias produzidas por eles.

O desconhecimento dessas variações naturais pela população humana ou pelos fabricantes de fármacos pode representar sérios riscos à saúde humana, se utilizada uma variedade que contenha elevados teores de compostos tóxicos no lugar de outras que contém predominantemente o composto medicinal.

Portanto, por uma questão de segurança, é de extrema importância a troca de conhecimentos entre especialistas em vegetais e químicos para a prática da Química Verde.

Além disso, cabe aos fisiologistas da produção determinar as condições ideais de cultivo destas variedades que propiciem maior produção dos metabólitos de interesse farmacológico.

Parceria UNIDO/SENAI-RJ impulsiona o ensino da química verde

Ana Maria E. Oestreich,

Instituto SENAI de de Inovação para a Química Verde

Um estudo da OECD (40 Years of Chemical Safety at the OECD: Quality and Efficiency) revela que as compras de produtos químicos em âmbito global em 1970 foram de US\$ 171 bilhões. Em 2010, este valor foi superado em mais de 20 vezes, alcançando a quantia de US\$ 4.12 trilhões. O relatório sobre o estudo também observa que entre 2000 e 2009, ocorria um aumento de 13 a 28% nos países BRIC (Brasil, Rússia, China, Índia, Indonésia e África do Sul), enquanto que as vendas de produtos químicos se reduziam entre 77 e 63% mundialmente.

Pesquisas recentes do American Chemistry Council preveem um crescimento significativo da produção química nos países em desenvolvimento até o ano de 2021 e um crescimento mais modesto nos países desenvolvidos (citado pelo PNUMA em “Perspectivas Globais dos Produtos Químicos – Rumo Gestão Racional de Produtos Químicos”, 2013). A OECD estima ainda que nas últimas duas décadas, a produção de químicos nos países –membros foi reduzida a 65% do mercado global e em 2030 não superará os 50%. Reconhece que é necessária, portanto, uma infraestrutura e ações mais abrangentes e holísticas para garantir a segurança química entre os consumidores ou produtores de produtos químicos ao longo do ciclo de vida dos produtos industriais nos países não membros.

Também é necessário ampliar a cooperação técnica para fortalecer a transferência de conhecimentos e de tecnologia, compartilhando experiências de sucesso em países desenvolvidos e emergentes para atingir a meta zero de geração de resíduos perigosos.

O projeto global “Desenvolvimento de diretrizes, com estudos de casos de produtos e tecnologias para a Química Verde” (*Guidance*



development and case study documentation of green chemistry and Technologies) é realizado no Brasil pela cooperação técnica entre o Instituto SENAI de Inovação para a Química Verde – ISI Química Verde do Sistema FIRJAN e a Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial – ONUDI e tem por objetivo impulsionar a química verde na educação e na indústria. Este projeto é financiado pelo Fundo Ambiental Global do Banco Mundial - GEF - e tem a supervisão técnica do Professor Paul Anastas da Universidade de Yale. Além dos especialistas de Yale, outras organizações científicas da Europa integram o time de especialistas globais. O Professor Anastas, como se sabe, é um dos pioneiros mundiais da Química Verde. O projeto da ONUDI também engloba países como África do Sul, Colômbia, Egito, Peru, Sérvia e Sri Lanka.

O lançamento global do projeto aconteceu no dia 13 de fevereiro na faculdade do SENAI do bairro Tijuca, no Rio de Janeiro. Em sua palestra no evento de abertura do projeto, o Prof. Paul Anastas da



Universidade de Yale, salienta que o aspecto mais importante da Química Verde é o “**design** de produtos químicos e processos que reduz ou elimina o emprego e a geração de substâncias perigosas”. Diferente da remediação que envolve o tratamento de desperdícios e o manejo de substâncias perigosas já produzidas, a Química Verde enfoca o design de substâncias *verdes* que substituem ou exercem melhor a função daquelas perigosas utilizadas atualmente ou em rotas químicas alternativas de substâncias já existentes que gerem menos desperdícios e resíduos perigosos (foto acima).

É por esta razão, que a Química Verde vem crescendo como uma alternativa desde seu surgimento nos anos 90, porque ela se baseia nos processos da natureza ou propriedades inerentes dos materiais, processos, sistemas e produtos. Por ser um tema interdisciplinar, ela engloba as áreas da química, engenharia, biologia, toxicologia, e ciências ambientais. De acordo com a empresa Pike Research, uma consultora especializada no mercado de tecnologias limpas, o uso da química verde para determinados setores industriais crescerá rapidamente nesta década. Isto porque ela oferece uma significativa redução de custos diretos e indiretos, seja na aquisição de matérias-primas ou em processos mais econômicos em termos de consumo de água e energia, e geração de resíduos, assim como na redução dos custos ambientais e sociais traduzidos em penalidades ambientais e trabalhistas. Enquanto os produtos verdes têm um custo mais elevado para o consumidor final, o mesmo não acontece com a

indústria que economiza significativamente com a química e a engenharia verde. Segundo esta empresa, o total economizado em tecnologias limpas inteligentes irá alcançar a casa dos 6,6 bilhões de dólares até 2020.

O projeto em desenvolvimento pelo ISI QV com a ONUDI tem basicamente dois componentes: um voltado ao desenvolvimento de diretrizes para o ensino e seleção de tecnologias verdes. O outro é o desenvolvimento de histórias de sucesso de produtos e processos verdes inseridos no mercado. Para este componente, o projeto tem a parceria da Braskem com a apresentação do estudo de casos do plástico verde (isto é, produzido a partir do eteno verde de cana de açúcar). Outros estudos de casos podem ser propostos, e se aprovados, serão submetidos à plataforma de Química verde da ONUDI e do GEF para servir de exemplo em âmbito global.

A próxima grande atividade do projeto é um seminário de conscientização para a Química Verde, quando haverá a participação de especialistas nacionais e da Universidade de Yale. Deste seminário serão selecionadas lideranças da área de ensino de química e engenharia química, pesquisa e produção para um treinamento de cinco dias com a Universidade de Yale que deve realizar-se em 2018. Estas lideranças apoiarão o desenvolvimento de um guia global sobre ensino e tecnologias verdes.

O seminário de conscientização (Awareness Raising Seminar) será realizado entre agosto e outubro de 2017 com o apoio de Yale, sendo convidadas Universidades, unidades do SENAI, empresas e outras instituições de pesquisa e fomento à pesquisa.

Ao final do projeto, se esperam bons exemplos globais de currículos de cursos, guias de processos, produtos e tecnologias, assim como estudos de caso que serão publicados nos sites das Nações Unidas e do Banco Mundial.

Mais informações sobre o projeto poderão ser obtidas no Instituto SENAI de Inovação para a Química Verde, na rua Morais e Silva, 53, Maracanã, Rio de Janeiro, telefone 3978-6137.

A Química Verde na Habitação

Adriana K. Goulart e Peter Seidl
Escola de Química - UFRJ

Introdução

O setor de construção brasileiro, ciente da necessidade de reverter os danos ambientais causados por sua atividade, é o quarto do mundo a ter o maior número de obras com certificado ambiental, atrás dos Estados Unidos, China e Emirados Árabes Unidos, segundo o Green Building Council (GBC). Cerca de 36% das empresas nacionais pretendem construir de forma mais verde 60% dos seus projetos até 2018. Para adquirir o selo LEED Platinum (nível máximo) é preciso considerar da concepção à construção do imóvel: o uso de materiais recicláveis e químicos de base biológica ou atóxicos; microgeração de energia renovável; instalação de sistemas de regulação térmica; economia material, hídrica e energética; reaproveitamento e tratamento de água; geração mínima de poluição; entre outras tecnologias de baixo impacto ambiental. A implantação dos edifícios verdes têm custos extras associados (ver Figura 1). Entretanto, o retorno financeiro ocorre a médio prazo, devido às elevadas eficiências hídrica e elétrica e à valorização do imóvel.

Eficiência Hídrica

A construção civil tem incorporado o racionamento de água e energia em sua estratégia de

negócio em virtude das recentes crises de abastecimento no país.

O concreto, por exemplo, é altamente perecível e sua fabricação exige o consumo imediato de um volume considerável de água. Uma solução oferecida pela indústria é o projeto de manufatura seca usando equipamentos que permitam o menor uso de água, energia e materiais. Recentemente, um sistema de dessalinização e filtragem usando grafeno foi desenvolvido para reduzir a dependência de empresas de abastecimento de água potável. O grafeno é um derivado do carbono, extremamente fino, flexível, transparente e 200 vezes mais resistente do que o aço. O composto propicia a peneiração e uma excelente condutividade, tanto que é usado como condutor elétrico em células fotovoltaicas e peças para aeronaves, celulares, etc..

Outra solução é o tratamento domiciliar para o reuso da água. O processo pode ser realizado por um sistema simples e barato de filtragem e aditivos químicos, similar ao aplicado na escala industrial. A limpeza inicia-se pela floculação, em que coagulantes (como sulfato de alumínio ou cloreto ferro (iii)) são adicionados para formar aglomerados sólidos em suspensão (flotação).

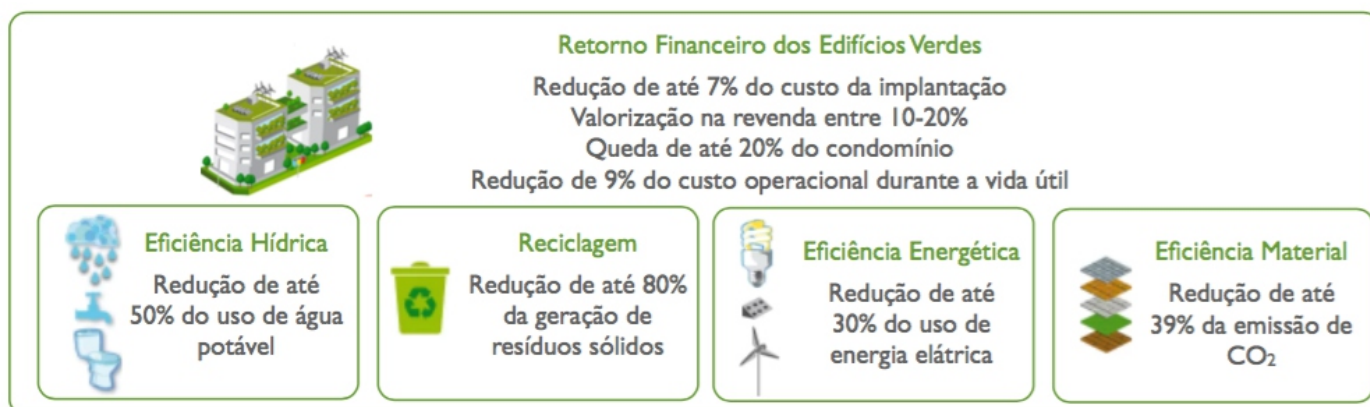


Figura 1 - Economia gerada pelos Edifícios Verdes (Adaptado de G1, 2012)

Posteriormente adiciona-se hidróxido de cálcio para a sedimentação dos particulados (ex.: argila, ferrugem, lodo e lama), dos contaminantes orgânicos (ex.: detritos de plantas e dejetos humanos) e inorgânicos (ex.: metais tóxicos) e dos micróbios (bactérias, algas, vírus ou protozoários causadores da cólera, febre tifóide, desintéria e meningite) coagulados. O sabão suspendo pode ser retido por uma lã acrílica introduzida na tubulação que conduz a água até um filtro contendo polipropileno e partículas de carvão ativado. Neste local, são retidos resíduos sólidos remanescentes (como areia), o excesso de sódio, cálcio, ferro, cloro e os odores indesejáveis da água. Por fim, para eliminar a presença dos microrganismos, é possível borbulhar ozônio (O₃) ou adicionar monoclорamina (NH₂Cl), dióxido de cloro (ClO₂) ou hipoclorito de sódio (NaOCl). A desinfecção da água também é possível com o uso de um filtro que emite radiação ultravioleta (UV).

O menor consumo de água e energia na lavagem deve-se ao uso de produtos de limpeza mais verdes, cujo processamento envolve: introdução de insumos e matérias-primas renováveis; formulações mais concentradas que reduzam custos de embalagem e transporte; ou introdução de ingredientes que agem à frio. Entretanto a formulação de um detergente é complexa, uma vez que os ingredientes podem interagir entre si e causar efeitos indesejáveis. Por exemplo, a ação de enzimas pode ser inibida por surfactantes. A composição de detergentes comerciais é estudada há mais de vinte anos com o objetivo de conhecer melhor a função de seus ingredientes. As respectivas estruturas moleculares, como o grau de etoxilação de um surfactante ou o formato da cadeia principal (linear ou ramificada, por exemplo), podem ser associadas a uma propriedade determinante para o desempenho ou compatibilidade com outro constituinte do produto.

Detergentes de alto desempenho contém alvejantes óticos, melhores surfactantes e agentes quelantes, polímeros sofisticados para remover resíduos que depositam nos tecidos, assim como estabilizadores para enzimas. Polímeros são importantes fontes de inovação em ingredientes de detergentes. Produtos de

topo de linha contém polímeros como etoxilato de polietilimina, que captura e desprende substâncias encontradas no solo das fibras de um tecido, e copolímeros de ácido tereftálico que revestem o tecido durante a pré-lavagem e são removidos em enxagues subsequentes.

Eficiência Elétrica

A recente preferência no mercado pelas lâmpadas fluorescentes e de LED (diodo emissor de luz) deve-se a dissipação de 90% da energia elétrica consumida pelas lâmpadas incandescentes como calor, ao invés de luz. As lâmpadas LED reduzem em 25% o uso da eletricidade, possuem um tempo de vida de cinquenta mil horas e são formadas por semicondutores de nitreto de gálio e fósforo para emitir a luz branca. Já as lâmpadas fluorescentes funcionam por um período vinte vezes superior às incandescentes, emitem a mesma quantidade de luz, consomem 80% menos eletricidade e são compostas por gases inertes, principalmente argônio, e alguns miligramas de mercúrio.

Quando os elétrons dos gases são excitados sobre o metal, a radiação ultravioleta (UV) é emitida. Em seguida, a luz visível é formada pela ativação dos átomos de fósforo e os compostos metálicos de lantânio existentes na parede do tubo de vidro. Alguns modelos compactos são tricromáticos, ou seja, somente a luz branca é perceptível quando na verdade são emitidas as cores do espectro: azul, verde e vermelha. A banda de emissão azul provém dos átomos do metal europium, o verde da mistura de lantânio/cério/térbio e o vermelho do ítrio/európio.

O emprego de materiais para conter a troca de calor são recursos adicionais que resultam em uma queda considerável da energia elétrica usada para aquecimento ou refrigeração de um ambiente. Isolantes térmicos formados por poliuretanos ou poliestirenos - além de químicos retardantes de chama, revestimentos e adesivos - são usados tanto em telhados como paredes de residências e prédios. Quando produzidos a partir de materiais de base biológica auxiliam, inclusive, a reduzir

Painéis Solares

O sol é a fonte de energia mais sustentável que a terra dispõe. Entretanto a captura e o armazenamento de sua radiação apresentam uma série de desafios para a química verde. A busca de células

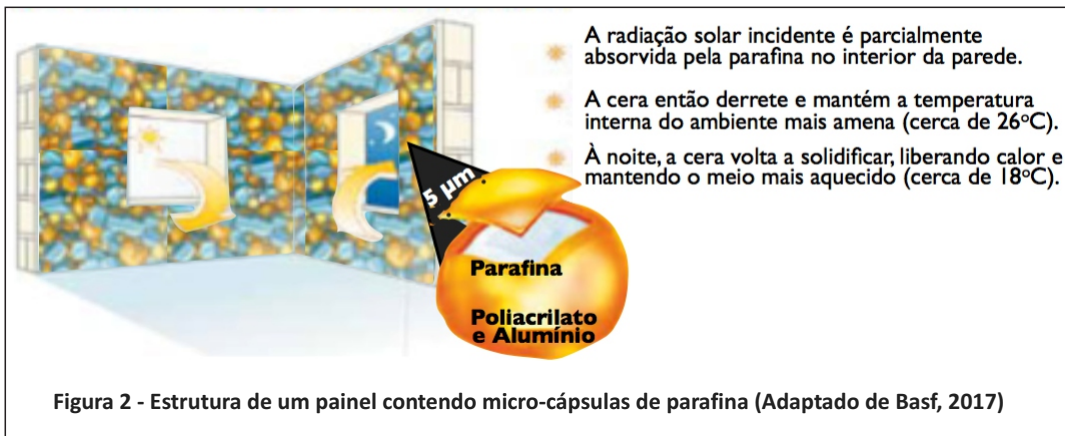


Figura 2 - Estrutura de um painel contendo micro-cápsulas de parafina (Adaptado de Basf, 2017)

danos ambientais, o consumo de petróleo e a emissão de gases do efeito estufa. A adição de poliestireno expansível (EPS) modificado com grafite ao concreto (ao invés do cascalho), por exemplo, aumenta a força e a durabilidade deste material, reduz o peso e confere maior absorção e reflexão da radiação térmica, aumentando em 20% o isolamento térmico. Já o poliuretano (UR) é 50% mais eficiente do que o EPS. Minúsculas cavidades preenchidas com ar, polímeros naturais (oriundos de proteínas extraídas da queratina), ou fibras de polipropileno também contribuem para aumentar a força e o isolamento térmico do concreto.

Um painel contendo micro-cápsulas de parafina envolvidas por poliacrilato e alumínio é um outro tipo de isolante térmico (ver Figura 2 acima). Aproximadamente 30% da energia solar é salva por um metro quadrado do painel, que pode ser introduzido no interior de paredes e pisos. As micro-cápsulas de parafina podem também ser misturadas na pintura ou no gesso.

Vidros especiais (Sageglass) que escurecem na presença direta de raios solares contribuem, por sua vez, para reduzir gastos de energia com iluminação, ar-condicionado e ventiladores. Os elétrons excitados pela radiação solar geram uma voltagem de 5V entre o vidro e uma camada de lítio metálico (Li+), formando uma superfície espelhada que reflete 90% do calor e admite a passagem de luz. Telhados de policarbonato (PC) ou politetrafluoretileno (PTFE, teflon) transparentes também são estratégias para aumentar a iluminação, reduzir gastos com energia e barrar a entrada de raios UV.

fotovoltaicas mais baratas e eficientes tem levado a enormes avanços no seu emprego, inclusive resultando em problemas econômicos e logísticos para as distribuidoras de energia elétrica.

Os primeiros painéis solares surgiram em 1950s para serem acoplados aos satélites enviados para a órbita da terra. As células solares eram produzidas a partir de silício policristalino e apenas 4% da radiação do sol era convertida em eletricidade. Como o silício não absorve a radiação solar de forma muito eficiente, as células constam de camadas espessas que aumentam seu peso e uma chapa de vidro muito resistente, que é cara e limita suas aplicações. Placas mais modernas são formadas por cerca de 90% de silício amorfo, geram eletricidade com 15% de eficiência, tem 15-20 anos de garantia e uma expectativa de vida útil de mais de 25 anos. O silício amorfo propicia que as células sejam posicionadas entre camadas de vidro (ver Figura 3 na página seguinte) ou em materiais flexíveis, desta forma os painéis são moldados em qualquer superfície.

Entretanto, o silício corresponde a cerca de 60% do custo de produção, a matéria-prima deve ser de altíssima pureza e o crescimento de cristais e a deposição a vapor são processos intensivos em energia. Estes fatores e o crescente interesse na energia solar vem estimulando a busca por outros tipos de materiais fotovoltaicos e já despontam algumas alternativas baseadas em materiais de baixo custo, tais como: polímeros orgânicos, pequenas moléculas e diferentes tipos de compostos inorgânicos.

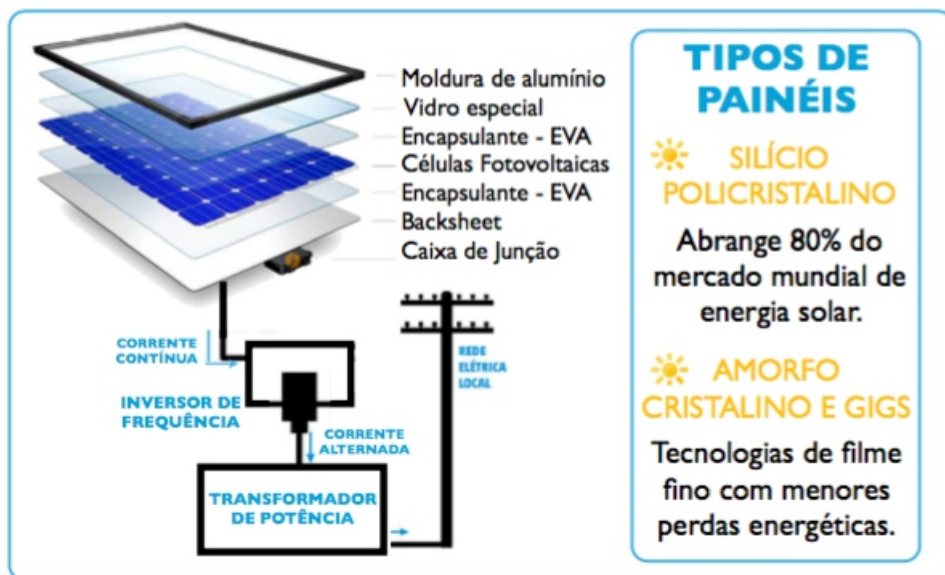


Figura 3 - Painel solar integrado a uma rede de distribuição elétrica

Um aumento de até 40% da eficiência das células solares, por exemplo, foi alcançado com a incorporação ao silício de camadas metálicas a base de fosfeto de gálio e índio, telureto de cádmio, arseneto de gálio e germânio ou disseleneto de índio e cobre (CIS). A produção de eletricidade em dias nublados e da captação da radiação em qualquer direção da placa deve-se às nanopartículas de tetracloreto de titânio (TiO_2) sensíveis à luz que penetra nas nuvens. O produto substitui com maior eficiência o rutênio e o cobre. Já o uso de um sistema de lentes, o qual centraliza os raios solares em $1cm^2$ de área, permitiu um ganho de 35% da conversão elétrica e a redução do custo material e do tamanho da célula fotovoltaica. Outra melhoria é a adição de tetracloreto de titânio (TiO_2) na presença de vapor. O dióxido de titânio resultante é um autolimpante da superfície do painel, pois elimina a aderência de impurezas em sua superfície. Nanopartículas de sílica possuem a mesma finalidade.

A adição de um filme contendo dióxido de estanho (SnO_2) e fluoreto foi fundamental para reduzir a perda de calor durante a noite e melhorar a transmissão de energia. A camada adicionada permite a passagem de luz visível enquanto reflete calor infravermelho. Há também o sistema off grid, em que a energia captada é armazenada em baterias para atender regiões não contempladas por concessionárias de energia ou quando não há radiação. Entretanto, o sistema atende

apenas equipamentos de menor consumo (como iluminação, televisão ou computador).

Semicondutores feitos por polímeros de carbono possuem ainda algumas limitações quanto ao desempenho e estabilidade, mas são mais eficientes energeticamente, econômicos, flexíveis e finos do que os equivalentes inorgânicos de silício e arseneto de gálio. As tecnologias mais promissoras são

formadas em solução usando técnicas empregadas na produção de plásticos. A célula solar de Perovskita, por exemplo, já apresenta uma eficiência significativa e é a que tem atraído mais atenção. É baseada em substâncias que tem a estrutura cristalina da Perovskita e combinações de elementos como chumbo, iodo e pequenos grupamentos orgânicos. Outra opção é a célula solar com nanopartículas de óxido de titânio revestida por um determinado corante que pode absorver a luz solar e gerar uma corrente elétrica. Existem substâncias orgânicas capazes de absorver elétrons, como fulerenos, que são combinadas com polímeros condutores resultando em fotovoltaicos orgânicos.

Além da produção de células solares a partir de materiais naturais e com menor impacto ambiental, o desenvolvimento de semicondutores orgânicos otimizados a nível atômico possibilitou novas funcionalidades no mercado eletrônico, tais como: embalagens eletrônicas biodegradáveis para alimentos e fármacos e biocompatíveis na medicina, elementos de memória, processadores, sensores, displays de LCD ou LED, diodos emissores de luz, etc.. As inovações fotovoltaicas também possibilitaram a construção de usinas solares para a geração em larga escala de energia, de estacionamentos para carregar baterias de carros elétricos e do primeiro avião movido a luz solar (Solar Impulse).

A volta ao mundo da aeronave por um percurso de 42 mil km em quatro continentes, três mares e dois oceanos durou cerca de um ano e provou que são viáveis as viagens de avião utilizando energias renováveis.

Cimento

Aproximadamente 5 bilhões de toneladas de cimento Portland são produzidas por ano, um número 10 vezes superior ao uso de madeira ou tijolo na construção civil. O clínquer, principal componente do cimento Portland, é produzido em um forno rotatório a 1450-1480 °C a partir de uma mistura de: calcário, mármore e giz (fontes de cálcio); areia, argila e xisto (fonte de sílica); bauxita (fonte de alumínio); ferro; e uma pequena quantidade de gesso (fonte de enxofre e cálcio).

Ao final da conversão, a pasta de cimento hidratada é constituída por CSH (50–60%), CH (20–25%) e compostos sulfoaluminatos de cálcio (15–20%). A queima de combustíveis petroquímicos e as reações químicas envolvidas na produção de cimento foram responsáveis por aproximadamente 7% das emissões globais de CO₂ em 2001, sendo que a manufatura de um quilo emite mais de 600g de CO₂ na atmosfera. Tendo em vista a considerável demanda, o alto impacto ambiental e o consumo energético da produção de cimento, composições verdes alternativas do produto são desejáveis, tais como:

- Geopolímero: formados principalmente por aluminossilicatos;
- Magnésia: usa o óxido de magnésio como matéria-prima base;
- Sulfoaluminato: sua composição é definida pelo sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$;
- Pozolânico: consiste em uma mistura homogênea do clínquer do cimento Portland com uma matéria-prima natural ou residual, rica em sílica ou aluminossilicato (como cinzas, escória ou metacaulinita);
- Fotocatalisadores: contém TiO₂ (possui capacidade autolimpante e inibidora de crescimento microbiano), ZnO, Fe₂O₃, WO₃ ou CdSe.

A tradicional mistura de cimento, cal, areia e água também pode ser substituída por uma argamassa de nanopartículas poliméricas de sílica ou carbono, especialmente desenvolvidas para fixar tijolos ou blocos na construção de paredes. Tais produtos reduzem a geração de resíduos, proporcionam melhor adesão ao substrato, garantem paredes mais resistentes e duráveis e reduzem os esforços físicos dos operários, minimizando o tempo da obra em relação ao produto convencional. Outra vantagem, é o menor preço de venda do que a argamassa comum, pois como não utiliza cimento, requer um gasto energético consideravelmente inferior na fabricação.

Tintas

O recobrimento de estruturas com tintas, vernizes ou lacas é indispensável tanto para a estética, quanto para a proteção contra o intemperismo. Segundo a Associação Brasileira de Fabricantes de Tintas (ABRAFATI), cerca de 90% das tintas atualmente comercializadas são a base de água. Tal popularidade deve-se à eliminação ou redução do emprego de solventes orgânicos voláteis (VOCs), os quais são emitidos durante a secagem, causando poluição do ar e alergias, hipersensibilidades e irritações aos usuários.

A tinta é basicamente constituída por pigmentos sólidos suspensos em uma resina (ver Tabela 1 na página seguinte). Na sua formação são empregadas dispersões aquosas poliméricas (emulsões), tais como: vinílicas, vinil acrílicas, acrílicas, estireno-acrílicas, etc. Alta tecnologia, matérias-primas especiais e processos diferenciados também contribuíram para a substituição de metais pesados. Estes eram usados para evidenciar a cor das tintas, mas devido à alta toxicidade foram proibidos por legislações de saúde e segurança e normas ambientais, como a ISO140001.

Revestimentos das paredes (pintura e texturização) fabricados a partir de matéria-prima renovável (tais como caseína (proteína do leite), areia, cal, extratos vegetais ou minerais misturados com óleos e resinas e à base de água) também possuem uma série de vantagens, tais como:

Componentes	Função	Constituintes químicos
Resinas poliméricas ou Ligantes	Dureza, flexibilidade e resistência à abrasão, adesão e álcalis. Formam um filme quando aplicadas sobre a superfície material.	- base vegetal: látex ou breu; - base mineral: rafaélita ou resina de carvão; - base sintética: poliéster, alquídica, acrílica, laca nitrocelulose ou poliuretano, epóxi, melamina, uréia, fenólica, vinílica e outras;
Pigmentos	Conferem cor e opacidade (poder de cobertura) e proteção da película contra a radiação ultravioleta.	- Inorgânicos: dióxido de titânio (pigmento branco), azul da Prússia, negro de fumo, óxido de ferro (amarelo ou vermelho), cromatos e molibdatos de chumbo, etc. - Orgânicos: Ftalocianinas (azul e verde), perileno (vermelho), ariil amídicos (amarelo), quinacridona (violeta e vermelho), toluidina (vermelho), etc. - Pigmentos de efeito: alumínio metálico, mica, etc.
Cargas	São partículas sólidas inorgânicas translúcidas que ajustam o brilho, o teor de sólidos e a reologia (escoamento) da tinta.	Carbonato (CaCO_3), sulfato (BaSO_4) e silicatos ($\text{MgO.SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$), como o talco e o caulim.
Solventes	Solubilização, ajuste da viscosidade, auxilia a aplicabilidade, a formação do filme, a secagem e a lavagem das tintas.	Cetona, éster, éter, álcool, xileno, água, aguarrás, tinner etc.
Aditivos	Conferem propriedades específicas.	- Surfactantes; - Anti-raios ultravioleta; - Biocidas; - Antioxidantes: Metiletilcetoxima ou Ortometoxifenol; - Antigelificantes: Epicloridrina; - Espessantes: Bentonitas, Silicas coloidais, Caulins tratados com aminas, ou produtos derivados de mamona hidrogenada (para tintas base solventes). Carboximetilcelulose e Hidroxietilcelulose (para tintas látex).

Tabela 1 - Componentes das Tintas (Adaptado de YAMANAKA, 2006)

são atóxicos e inodoros; possuem maior resistência ao tempo, infiltração e lavagem; e ausência/minimização do uso de biocidas, chumbo, solventes orgânicos, estabilizantes e corantes. Outra inovação são as pinturas metalizadas para telhados, que conferem altos índices de reflexão da luz solar, mantendo assim, uma temperatura mais amena no ambiente e uma economia de 20% no consumo energético.

Pisos, Fachadas, Tubulações, Móveis e Telhados Verdes Derivados de Plásticos

Plásticos são comumente usados para transportar materiais em tubulações, pavimentações, fachadas ou como componentes estruturais em construções. Muitos são produzidos a partir do petróleo e impactam significativamente o ambiente, principalmente por não serem facilmente degradados após o tempo de vida útil. O Cloreto de polivinil (PVC) compreende a 58% de todos os plásticos usados no setor.

Os plásticos também são alternativas sintéticas

para cerca de 25% da madeira serrada usada na na confecção de pisos, portas, carpetes, móveis e outras aplicações habitacionais. A Madeira Plástica ou Ecológica é feita por uma mistura de resíduos plásticos recicláveis, enquanto a Madeira Ecológica WPC possui cerca de 70% de fibras de madeira ou resíduos agrícolas e 30% de plástico, todos recicláveis.

Tais materiais possuem os seguintes custos/benefícios: resistência e durabilidade (3 a 5 vezes superior à madeira); baixa manutenção; propriedades anti-UV, anti-fungos e anti-corrosão; e evitam o uso de sete milhões de toneladas de resinas adesivas (principalmente aminas e fenol-formaldeído) na produção de materiais a base de madeira, assim como vernizes, tintas e selantes para prolongar o tempo de vida e evitar a deterioração por fungos e umidade.

Tubos à base de PPR (polipropileno copolímero random) ou do polietileno verde são outras duas alternativas disponíveis para os plásticos petroquímicos, assim como o PLA (poli-ácido láctico) ou PHA

(polihidroxialcanoato) produzidos por fermentação, ou os co-polímeros biodegradáveis poli-hidroxibutirato (PGB) e poli-hidroxibutirato-valerato (PHBV). Estes podem ser combinados com fibras naturais (celulose, cânhamo ou juta) ou sintéticas (poliéster ou nylon, por exemplo) para produzir madeira plástica ou adicionados às espumas poliméricas (poliuretanos, poliisocianurato, ou polieiversos) para adquirir diferentes propriedades e aplicações industriais.

Um exemplo é a fabricação de Painéis Estruturais Isolantes (SIP), usados como paredes externas, telhados e pisos de alta resistência, leveza e eficiência térmica. Outros exemplos incluem o polietileno alta densidade (HDPE), polipropileno (PP), poliéster (PE), policaprolactona (PCL), poli-ácido glicólico (PGA), fibra de vidro e aramidas produzidos a partir de matérias-primas vegetais que já foram apresentadas no Caderno de Química Verde sobre a Indústria Têxtil. A Tabela 2 lista polissacarídeos

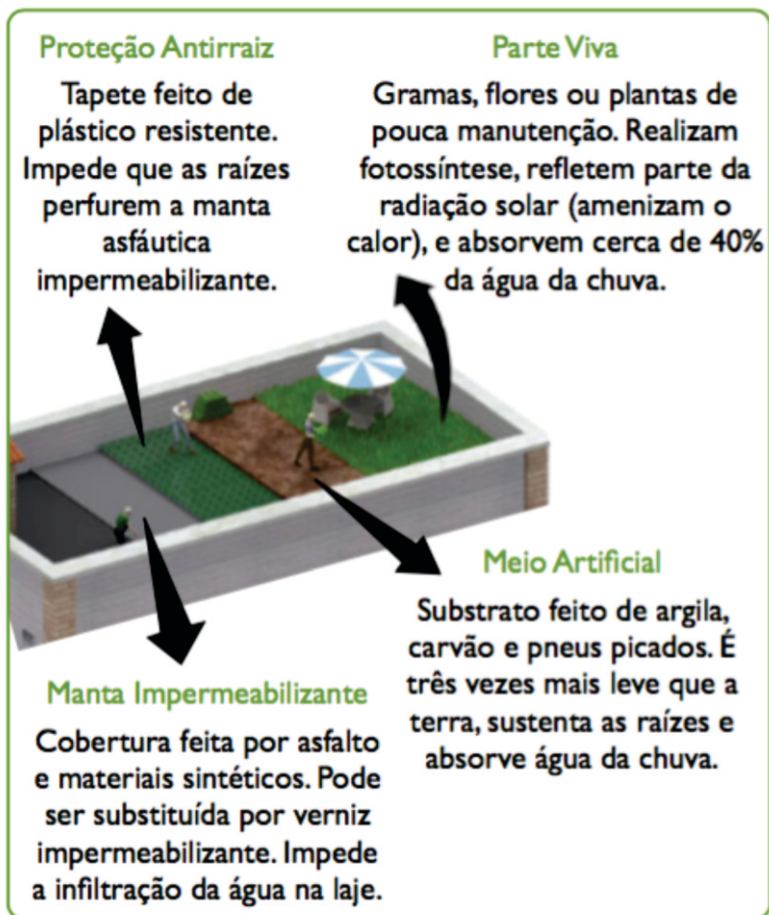
biodegradáveis de origem biológica que podem ser usados para aumentar a viscosidade, a retenção de água de cimentos, argamassas, rebocos, auto-nivelantes para pisos e emplastos de paredes.

A fibra de poliéster produzida a partir da reciclagem de garrafas PET é outro exemplo de produção sustentável de mantas e placas para isolamento térmico e acústico, tintas, tijolos com maior resistência, característica termoacústica e menor condutibilidade do calor do que os convencionais e de argamassas com uma resistência 300% superior às misturas feitas de areia.

Da mesma forma, tem-se a reciclagem de pneus picados para a construção de telhados verdes (ver estrutura na Figura 4 na página seguinte), os quais contribuem para reduzir as ilhas de calor urbanas, sequestrar carbono do ambiente, além de absorver e armazenar cerca de 40% da chuva que cai sobre ele, diminuindo a pressão sobre sistemas de drenagem.

Aditivo Químico	Origem	Função
Goma Xantana	Bactéria: <i>Xanthomonas campestris</i>	Espessantes e retardadores de pega para concreto de alto adensado.
Goma Welan	Bactéria: <i>Alcaligenes</i> sp.	
Goma Curdlan	Bactérias dos gêneros: <i>Agrobacterium</i> ou <i>Alcaligenes</i>	
Pullulan	Fungo do gênero: <i>Aureobasidium pullulans</i>	
Lodo de esgoto	Biomassa proveniente do tratamento sanitário de águas	
Gluconato de sódio	Bactéria: <i>Gluconobacter oxydans</i> Fungos: <i>Aspergillus niger</i> ou <i>Aureobasidium pullulans</i>	Retardador de pega, plastificante e inibidor de corrosão.
Escleroglucana	Fungo do gênero: <i>Sclerotium</i> , <i>Corticium</i> , <i>Sclerotinia</i> ou <i>Stromatinia</i>	Espessante termoestável.
Alginato de sódio	Extração de algas marrons	Estabilizante, espessante e emulsificante.
Succinoglicana	Bactéria: <i>Alcaligenes</i> sp.	Diluyente de alto cisalhamento com viscosidade induzida pela temperatura.
Ácido poliaspártico	Síntese química	Dispersante, inibidor de corrosão e agente de arraste de ar no concreto.
Carragenina	Extração de algas vermelhas e plantas	Evita a secagem prematura do concreto recentemente derramado nas estradas em construção.
Dextrana	Bactérias que produzem ácido láctico	Melhora a resistência ao fluxo dos cimentos: Portland, de poço de Petróleo, microfinos e dos autonivelantes para pisos.
Parede celular	Bactérias aeróbicas	Microestruturas para preenchimento de cimentos.

Tabela 2 - Polissacarídeos de origem biológica usados na construção civil (Adaptado de Stabnikov, 2015)



Bibliografia

Abrecon (2015). Relatório Pesquisa Setorial 2014/2015. Disponível em: http://www.abrecon.org.br/pesquisa_setorial/ acessado em jan. de 2017.

Basf (2017). Wax in the wall or a pleasant indoor climate. Disponível em: <https://www.basf.com/en/company/news-and-media/science-around-us/wax-in-the-wall-for-a-pleasant-indoor-climate.html> acessado em jan/2017.

EMSLEY, John. A healthy, wealthy, sustainable world. Royal Society of Chemistry, 2010.

Galileu (2017). Telhados "vivos" são a solução para a falta de verde nas grandes cidades Disponível em: <http://revistagalileu.globo.com/Revista/Common/0,,EMI329109-18537,00-TELHADOS+VIVOS+SAO+SOLUCAO+PARA+A+FALTA+DE+VERDE+NAS+GRANDES+CIDADES.html> acessado em: janeiro de 2017.

Green Building Council Brasil (2017). Disponível em: <http://www.gbcbrazil.org.br/> acessado em jan. de 2017.

G1 (2012). Com atrativo ambiental e econômico, sobe busca de 'selo verde' em prédios. Disponível em: <http://g1.globo.com/economia/noticia/2012/03/com-atrativo-ambiental-e-economico-sobe-busca-de-selo-verde-em-predios.html> acessado em janeiro de 2017.

IRIMIA-VLADU, Mihai. "Green" electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. Chemical Society Reviews, v. 43, n. 2, p. 588-610, 2014.

Jacoby, M., Chemical & Engineering News, 2 mai 2016, 30 –34.

KOMNITSAS, Konstantinos A. Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. Procedia Engineering, v. 21, p. 1023-1032, 2011.

Micronal: BASF (2017). Disponível em: http://casae.basf.com.br/sac/web/casae/pt_BR/produtos-solucoes/conforto_termico_e_acustico/micronal acessado em jan/2017.

NETRAVALI, Anil N.; PASTORE, Christopher M. Sustainable composites: fibers, resins and applications. DEStech Publications, Inc, 2014. pg 313-357.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, Said. Nanotechnology: advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. Construction and Building Materials, v. 25, n. 2, p. 582-590, 2011.

Sandvik (2017). Solving water scarcity with graphene. Disponível em: http://www.sandvik.coromant.com/en-gb/mww/pages/inn_nadia.aspx acessado em janeiro de 2017.

STABNIKOV, Viktor; IVANOV, Volodymyr; CHU, Jian. Construction Biotechnology: a new area of biotechnological research and applications. World Journal of Microbiology and Biotechnology, v. 31, n. 9, p. 1303-1314, 2015.

YAMANAKA, Hélio Tadashi et al. Guia técnico ambiental tintas e vernizes—Série P+ L. 2006. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/downloads/tintas.pdf> acessado em janeiro de 2017.

QUÍMICA VERDE nas Empresas

Evolução Oleaginosa da Soja *Roberto Lucio Cervieri, Oilseed Solutions*

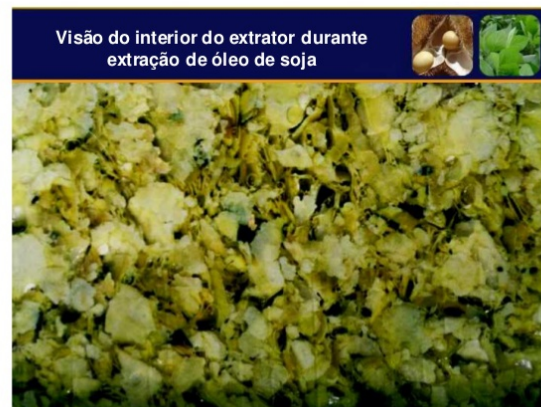
A evolução do conhecimento e tecnologia na lavoura permitiu um aumento de produtividade da soja de 1.089 a 2.886 kg/ha nas últimas 4 décadas.

As melhorias do processo devem-se ao aumento da capacidade e robustez individual dos novos equipamentos de Recepção, Preparação e Extração. A automatização destes equipamentos e dos sistemas de controle dos processos online, bem como o maior rigor das normas que regem o controle de segurança operacional garantem o sucesso do sistema para extração de

óleo de soja por Solvente.

A maior inovação a partir do sistema contínuo de extração refere-se ao sistema Dessolventizador Tostador operando em contra corrente "Schumacher", o qual trouxe redução no consumo de energia e vapor d'água da planta e permitindo realizar de forma eficiente duas operações em um único equipamento de forma contínua.

Na Destilaria, utilizando-se os conceitos mais evoluídos da área petrolífera, a partir da última década foram possíveis economias expressivas com redução das perdas de solvente e consumo de



vapor nos seus processos de recuperação.

Intensificação de Processos

Paulo Coutinho e João B. V. Bastos, Senai Cetiqt



O conceito de Intensificação de Processos (PI) visa atender metas de produção com custos operacionais e de capital mínimos, através apenas da redução na escala e da realização de várias operações unitárias em apenas um equipamento.

A criação de tecnologias multifuncionais, compactas, que operam com um grande fluxo contínuo e um curto tempo de residência permite aproveitar ao máximo e em menor quantidade os recursos materiais, hídricos e energéticos. Desta forma, é possível inibir a ocorrência de resultados não-intencionais e indesejados (perdas, co-produtos, efluentes, emissões, etc.) e, sobretudo, consolidar no mercado indústrias ambientalmente e economicamente favoráveis e

intrinsecamente seguros e sustentáveis (incluindo as Biorrefinarias).

Para alcançar drásticas reduções de tamanho são necessárias novas abordagens para projetar equipamentos e processos e a integração dos avanços de vários setores que trabalham com metodologias sintéticas, princípios de engenharia e de ciclo de vida e áreas relacionadas (como a biomimética, a biotecnologia, os bioprocessos, as reações em cascata, a modelagem molecular, matérias-primas de base biológica/renováveis, toxicologia, segurança química, engenharia genética, polímeros, etc.).

A aquisição de catalisadores e biocatalisadores multifuncionais e dos solventes iônicos, aquosos e em condições supercríticas (por exemplo, CO₂ supercrítico) são áreas promissoras da Química Verde para favorecer os fenômenos de transferência de massa e calor e combinar os processos de conversão e separação em uma única etapa de alta eficiência e seletividade, usando condições pouco severas de processamento.



O papel da cana de açúcar nos combustíveis automotivos é bastante conhecido. No entanto é provável que poucos saibam que um dos seus produtos é um dos principais componentes dos combustíveis de aviação mais verdes. O farneseno, um hidrocarboneto produzido a partir do caldo de cana por microorganismos geneticamente modificados, em Brotas a 140 km de Campinas, SP é exportado para a França onde é misturado a outros constituintes. O teste em um voo de longa duração mostrou que a mistura é mais eficiente e gera menos gás de estufa do que o combustível convencional.



A proporção do biodiesel no diesel está aumentando. Ao mesmo tempo o uso de resíduos de gorduras animais que são geradas no abate de bovinos, suínos e aves tende a substituir parcialmente os óleos vegetais tradicionalmente transesterificados para obter o combustível. Esses resíduos são processados em refinarias de petróleo finlandesas e suas misturas com óleos são mais estáveis à oxidação e apresentam um melhor desempenho em motores a diesel.

QUÍMICA VERDE

Eventos

1º Encontro de Professores de Química no Ensino Médio

A incorporação do ensino da Química Verde no currículo escolar é essencial para informar a sociedade sobre questões relacionadas à sustentabilidade em processos químicos. Por isso, no mês de maio de 2017, a Escola Brasileira de Química Verde realizou no IFRJ Maracanã (RJ) um evento de capacitação em Química Verde para professores do ensino médio.

A programação contou com uma série de palestras sobre: a apresentação e a inserção deste conceito no currículo escolar; a disseminação de experimentos simples, seguros e de baixo custo; e a abordagem de tópicos relacionados (segurança química e biorrefinarias) com especialistas do SENAI e ABQ.

Por fim, formou-se uma mesa redonda para estimular a troca de experiências entre professores presentes sobre práticas docentes no tema.

VII Encontro da Escola Brasileira de Química Verde



O VII Encontro da Escola Brasileira de Química Verde abordará sobre novos processos químicos/bioquímicos para a Indústria de Renováveis. O evento tem como principal intuito promover a troca de informações e de contato entre representantes de empresas atuantes no âmbito da Química Verde e pesquisadores desta área.

O Workshop contará com conferências plenárias proferidas por pesquisadores de renome internacional, além de sessões técnicas e de pôsteres. Os palestrantes já confirmados incluem

John Biggs (Diretor de P&D, Dow Chemical, América Latina), **Fabio Carucci Figliolino** (Gerente de PD&I, Suzano Papel e Celulose), **Nádia Skorupa Parachin** (Sócia Cofundadora, Integra Bioprocessos) e **Nadine Essayem** (P&D em Catálise, IRCELYON-França).

Confira os prazos e procedimentos para a submissão de resumos e para a inscrição no link: <https://eebqv2017.wordpress.com/>.

Expediente

O Caderno de Química Verde é uma publicação da Escola Brasileira de Química Verde. Tem por objetivo divulgar fatos, entrevistas, notícias ligadas ao setor.

Editor Responsável:
Peter Rudolf Seidl.

Conselho de Redação:

Adriana Karla Goulart, Ana Karolina Muniz Figueiredo, Julio Carlos Afonso, Roberio Fernandes Alves de Oliveira.

Consultor Senior:

Celso Augusto Caldas Fernandes.

Diagramação e arte:

Adriana dos Santos Lopes.

Contato:

quimicaverde@eq.ufrj.br

É permitida a reprodução de matérias desde que citada a fonte.

Os textos assinados são de responsabilidade de seus autores.

Biocombustíveis em Recife

Realizado de 24 a 26 de abril de 2017 no Auditório da ADUFEPE, na cidade universitária da Universidade Federal de Pernambuco, o 10º Simpósio Brasileiro de Biocombustíveis – BIOCUM comemorou os 10 anos de existência. Começou em 2008 exatamente na cidade de Recife.

O Simpósio reuniu 118 participantes. O maior número de participantes foi de Pernambuco, seguido pelos participantes do Maranhão. Estiveram presentes ainda representantes do Rio Grande do Sul, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Rio Grande do Norte, Sergipe e Mato Grosso. Em menor número dos estados de São Paulo, Goiás, Bahia, Alagoas e Amazonas. Portanto, o evento contou com participantes de todas as regiões brasileiras.

Recebeu 45 trabalhos, 37 dos quais foram aprovados. Trinta e dois foram chamados para apresentação em pôsteres, tendo sido apresentados trinta. Cinco foram convidados a fazer a sua apresentação na forma oral. Todos se apresentaram.

Na mesa de abertura, foto abaixo, o Presidente da ABQ, Roberio Fernandes Alves de Oliveira (ao centro); a Presidente do BIOCUM, Silvana Carvalho de Souza Calado (à sua direita); a Presidente da Comissão Científica, Maria de Los Angeles Perez Palha (à sua esquerda); o Presidente da ADUFEPE, Augusto Barreto (na ponta à direita); o representante do MCTIC, Rafael Menezes (na ponta à esquerda).

Após a Solenidade foi servido um coquetel a base de crepes proporcionando aos presentes um momento de integração e confraternização bastante agradável.

A programação contou com duas Sessões de Pôsteres e uma Sessão de Comunicações Orais. Ocorreram ainda três mesas redondas e seis palestras. Como pré-evento, foi ministrado o curso *Produção de biodiesel a partir de fontes alternativas*.

Presentes integrando a programação científica Alberto Wisniewski Junior (UFS), José Geraldo Eugenio de França (IPA), Alexandre Ricardo Pereira Schuler (UFPE), Luiz Pereira Ramos (UFPR), Sérgio Peres Ramos da Silva (UPE), Expedito Parente Junior (UFC), Tiago Delfino de Carvalho Filho (SINDAÇUCAR), Nelson Medeiros de Lima Filho (UFPE), Maria de Fátima Moura (UFRN) e José Fernando Thomé Jucá (UFPE).

Os trabalhos convidados para apresentação oral foram representados pelos autores Keila Leticia Teixeira Rodrigues (UFMG), Lígia Maria Mendonça Vieira (UFF-Campus Volta Redonda), Emerson de Oliveira Figueiredo (IFMT-Campus Cáceres), Wenes Ramos da Silva (UFS) e Kytéria Sabina Lopes de Figueiredo (UFERSA-RN).

Todas as informações sobre o evento, assim como as apresentações podem ser acessadas em www.abq.org.br/biocom/edicoes-anteriores.html.



Eventos em Foco

Celso Augusto C. Fernandes

Administrador, Gerente de Eventos da ABQ

O ano de 2017 iniciou com uma grande incógnita sobre a realização ou não dos diversos eventos técnicos e científicos que atendem às áreas da Química e afins. No ano anterior alguns dos eventos programados foram cancelados ou adiados e aqueles que foram efetivados tiveram seus números diminuídos em muito se comparados às estatísticas. No que concerne a ABQ todos os eventos foram mantidos.

Para 2017 estavam programados o 10º BIOCUM, realizado em abril (matéria na página anterior), o 3º SINEQUI, a se realizar em julho próximo, o 15º SIMPEQUI, a se realizar em agosto, o 10º ENTEQUI, a se realizar em setembro e, fechando o ano, em final de outubro, o 57º CBQ. Em respeito a seus associados e participantes em geral a Diretoria da ABQ optou por manter todo o calendário ainda que tenha que administrar as dificuldades do mercado.



ENHTEC
1º Encontro Nacional de Hidrotecnologia
17 a 19 de setembro de 2018 - Recife - Pernambuco

A Associação Brasileira de Química está organizando o 1º Encontro Nacional de Hidrotecnologia - ENHTEC evento binual, cujo foco será promover discussões acerca de tecnologias aplicadas aos recursos hídricos (geração de energia, utilização, armazenamento, distribuição, tratamento, reaproveitamento/reuso e uso racional da água), visando a melhoria da qualidade de vida da população e para o desenvolvimento industrial. O ENHTEC será realizado, em sua primeira edição, em Recife, tendo como público alvo estudantes de graduação e pós-graduação, empresários, professores, pesquisadores e profissionais da área de química e afins. O evento ocorrerá com a realização de minicursos, palestras, mesas redondas, comunicações orais, stands com demonstração de produtos e serviços, e apresentação de trabalhos. Todas as discussões serão focadas nas diversas tecnologias que têm a "água" como fonte de manutenção da vida no nosso planeta.

www.abq.org.br/enhtec
site aberto a partir de novembro de 2017

Realização: 

Ainda outras decisões foram tomadas. O BIOCUM e o ENTEQUI passarão a ser bianuais, sendo realizados nos anos ímpares. Portanto, neste ano de 2017, ocorrerão voltando à grade em 2019. O BIOCUM irá para São Luís e o ENTEQUI para Teresina.

Nos anos pares, a ABQ realizará outros dois eventos que serão, portanto, bianuais também. Para o mês de abril ainda não foi definida a área e em 2018 ele não ocorrerá. Para o mês de setembro, começa em 2018 o 1º ENHTEC - Encontro Nacional de Hidrotecnologia (veja o folder de lançamento acima).

SIMPEQUI e CBQ permanecem anuais. O SIMPEQUI após deixar Manaus irá para o Rio de Janeiro e o CBQ após Gramado irá para São Luís, no Maranhão.

No mês de maio, a Vice-Presidente, Maria de Fátima Moura, que estará ocupando a presidência em 2018, visitou São Luís na companhia do Gerente de Eventos. Foram definidos local de realização, hotel oficial e outras decisões inerentes à realização do evento.

A se destacar a reunião realizada na Reitoria da UFMA entre membros da ABQ e do CFQ, recebidos pelo Vice-reitor, Prof. Fernando Carvalho Silva. Na foto abaixo, da esquerda para a direita: Fatima Moura, Antonio Silva (UEMA), Adeilton Maciel, Paulo Brasil, Janyeid Souza, Gilza Prazeres (todos da UFMA), Fernando Carvalho (Vice-reitor), Celso Fernandes, Ribamar Oliveira (Vice-presidente do CFQ) e Joacy Lima (UFMA).



Abaixo, da esquerda para a direita: Paulo, Celso, Janyeid, Gilza, Fatima, Joacy e Adeilton em frente ao mural existente na entrada do Centro de Convenções.





SINEQUI

O Simpósio Nordestino de Química (SINEQUI) nasceu da demanda por eventos que congregassem os diversos profissionais que fazem da química sua principal atividade na região, e também porque é uma oportunidade para promover uma maior integração entre esses profissionais. Existem inúmeros campus, principalmente pelo interior, com cursos ligados à área da Química. A dificuldade de seus docentes e discentes de irem a eventos em outros estados, ainda mais quando esses são em cidades distantes, faz com que o evento Regional permita a participação de muitos.

Com essa visão o evento foi realizado em Natal pela primeira vez em 2015. Reuniu 119 participantes e recebeu 68 trabalhos tendo tido 63 aprovados. No ano de 2016 foi realizado em Teresina, recebendo 127 participantes e 109 trabalhos; 107 foram aprovados.

Diz a professora Maria de Fátima Moura, Presidente do 3º SINEQUI, *“você sabia que em um determinado período de nossa história o nordeste brasileiro já foi a região mais desenvolvida do país? Infelizmente a história também conta que já fomos a mais atrasada. Estes fatos fazem do Nordeste um lugar ímpar e nós hoje é que somos responsáveis pelo seu desenvolvimento e pelo que será no futuro”*.

Em 2017 o 3º SINEQUI ocorrerá no Centro de Extensão da Universidade Federal de Campina Grande, na Paraíba, de 12 a 14 de julho. Sua programação já confirmada, traz a palestra de abertura sob o título *“O ensino de química e suas perspectivas no Brasil”*. O ministrante é o pesquisador da Universidade Federal de Uberlândia, Prof. Dr. Helder Eterno da Silveira.

Oferecerá ainda mais 5 palestras: *“Análise térmica aplicada a biocombustíveis”*, proferida pela Profa. Dra. Marta Célia Dantas Silva, da UFPB; *“Segurança química em laboratório”*, ministrada pelo Presidente da ABQ, Engº. Químico Robério Fernandes Alves de Oliveira; *“Química*

dos materiais”; proferida pelo Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira, da UEPB; *“Materiais compósitos poliméricos com reforço de fibra de vidro para dutos de aço”*, proferida pelo pesquisador Francisco Kegenaldo Alves de Sousa, da UFCG; e *“Desenvolvimento de materiais nanométricos 2D”*, ministrada pela Profa. Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira da UFCG.

Ocorrerão duas Mesas redondas: a primeira *“A química e o meio ambiente: Desafios para região Nordeste”*, onde palestrarão o Prof. Dr. José Carlos de Oliveira Santos, da UFCG, e o Prof. Dr. Nildo da Silva Dias, da UFERSA. Na segunda *“A importância de programas institucionais na formação profissional”*, serão apresentadores o Diretor de Ensino da UFCG, Prof. Dr. Alarcon Agra do Ó; o Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto da UFCG; e o Pró-reitor de Ensino da UFCG, Prof. Dr. Luciano Barosi de Lemos.

Completando a programação serão oferecidos 4 minicursos de 6 horas. 1: *Propriedades eletromagnéticas de cerâmicas avançadas*. O ministrante será o Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira, da UFRN; 2: *Química dos produtos fitoterápicos*. O ministrante será a Profa. Dra. Francinalva Dantas de Medeiros, da UFCG; 3: *O uso das tecnologias da Informação e comunicação no ensino de química*. O ministrante será o Prof. Dr. Thiago Pereira da Silva, da UFCG; 4: *Química quântica computacional*. O ministrante será o Prof. Dr. Juracy Régis de Lucena Junior da UEPB.

Os obstáculos a vencer são muitos, para que um evento com tais características possa prosperar. As Regionais do Nordeste estão imbuídas para que isso ocorra. A Profa. Fátima complementa dizendo *“o que se vê nas capitais não se assemelha ao que se vê no sertão, ambos tem seus desafios e potencialidades e só seremos grandes quando soubermos promover o desenvolvimento com sustentabilidade, seja no litoral, no agreste ou no sertão. Os profissionais da química têm muito a contribuir já que estão em todos os setores, seja na indústria, no extrativismo, na agricultura, no meio-ambiente, na saúde ou no ensino*.

Maiores informações sobre o 3º SINEQUI estão no endereço www.abq.org.br/sinequi.

SIMPEQUI

O Simpósio Brasileiro de Educação Química, neste ano de 2017, em sua 15ª versão, reúne professores, alunos e profissionais que optaram pela área da educação e ensino, neste ano mais especificamente estudando os *saberes tradicionais e científicos: diálogos na Educação Química*, tema central do simpósio. Como evento nacional, o simpósio ocupa um espaço pouco explorado. Podemos contar em uma das mãos, e ainda sobram dedos, os eventos nacionais específicos da área.

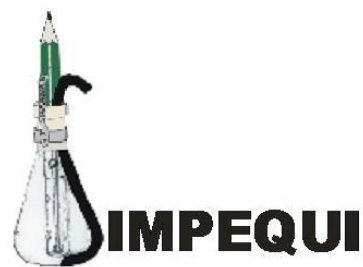
O evento já “passeou” pelo Rio de Janeiro (3 anos) onde nasceu em 2003, Fortaleza (4 anos), Belém (1 ano), Salvador (1 ano), Natal (2 anos), Teresina (2 anos). Em 2016 ocorreu em Manaus, capital do Estado do Amazonas e pela segunda vez foi realizado na região norte do Brasil. Agora em 2017 essa cidade é repetida.

O SIMPEQUI 2017 é uma realização conjunta da ABQ com sua Regional Amazônia Ocidental, contando com o apoio do Conselho Regional de Química-XIV Região (Roraima, Amazonas, Rondônia e Acre).

O evento será realizado no Centro de Eventos do Da Vinci Hotel & Conventions, localizado na Rua Belo Horizonte, 240 A, bairro de Adrianópolis, de 7 a 9 de agosto.

O formato do SIMPEQUI sofreu modificações, sendo a principal, o fato de que sua abertura ocorrerá logo na parte da manhã. Com isso, a programação científica cresceu, passando a oferecer quatro cursos ao invés de

um, uma oficina, aumentando o número de palestras para sete, uma mesa redonda, dois temas de debate, além das sessões de pôsteres e comunicações orais.



A abertura do simpósio estará a cargo da Profa. Dra. Diana Maria Farias Camero, da Universidad Nacional da Colômbia, em Bogotá, que falará sobre o tema “*A perspectiva de gênero na educação científica na América Latina*”.

Também palestrando teremos os profs. Paulo Cesar Pinheiro, da UFSJ, em Minas Gerais, Bruno Ferreira dos Santos, da UESB, na Bahia, Anna Maria Canavarro Benite, da UFG, em Goiás, Sidilene Aquino de Farias, da UFAM, no Amazonas, Anelise Maria Regiani, da UFSC, em Santa Catarina, Peter Rudolf Seidl, da EQ-UFRJ, no Rio de Janeiro. Apresentando-se em mesas redondas e temas de debates podemos citar Bruna Xavier da Silva, da Samsung da Amazônia; Eli Cardoso Lessa, da AMBEV; Airton Marques da Silva, da UECE; Alvaro Chrispino, do CEFET-RJ; Antonio Magalhães, da UFC; Jorge Cardoso Messeder, do IFRJ.

Serão oferecidos a oficina sob o tema “*Desenvolvimento de cosméticos naturais e sua contextualização no Ensino de Química*”, com Geverson Façanha da Silva, da UEA; e os cursos “*Experimentos de Química Verde*”, com Rafaela da Conceição Nascimento, da EQ-UFRJ; “*Considerações metodológicas para a elaboração de etnografias de saberes e práticas visando salas de aula da educação básica*”, com Paulo Cesar Pinheiro, da UFSJ; “*Diálogos possíveis entre os saberes tradicionais e científicos a partir da etnografia das vasilhas de barro*”, com Célia Maria Serrão Eleutério, da UEA; “*Dispositivos móveis no Ensino de Química*”, com Maria das Graças Cleophas, da UNILA.

Todo o programa e demais informações podem ser acessados em www.abq.org.br/simpequi.



Abertura do 14º SIMPEQUI em 2016: Apresentação do grupo do boi Tribu de Veras Companhia de Dança, de Parintins



ENTEQUI

O ENTEQUI 2017 será realizado no Auditório 03 da Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Avenida Universitária, 1.440, Setor Universitário, Goiânia. O Encontro Nacional de Tecnologia Química, nesta 10ª edição, propõe discutir o tema "*Tecnologia Química e Recursos Naturais*" com a presença de profissionais da academia e da indústria, visando levantar questões, apresentar tendências e propostas para um assunto que está alinhado às iniciativas do governo e da indústria, debatendo temas atuais, como a economia circular e a bioeconomia.

Há muito que se discute a necessidade do profissional de tecnologia para o desenvolvimento das indústrias e do próprio mercado. Esse quadro é cada vez mais forte e o ENTEQUI deseja que esses profissionais possam apresentar suas ideias e pesquisas na área. Vem conseguindo, a passos lentos, é verdade, mas a ABQ acredita que o espaço precisa estar aberto. Como todos os eventos da Associação, o encontro também é itinerante. Já esteve em Fortaleza (um ano), em Salvador (um ano), no Rio de Janeiro (2anos), em Maceió (2 anos), em Vitória (2 anos) e no ano passado em Goiânia, onde voltará a se realizar em 2017, de 4 a 6 de setembro.

A programação conta com sete palestras, um painel de empresas, uma mesa redonda, um minicurso e sessões de apresentação de trabalhos em forma de pôsteres e comunicações orais.

Fará a abertura do evento o engenheiro Jefferson Dias de Araújo, da Laticínios Bela Vista, que abordará o tema "*Tecnologia química e recursos naturais*". As outras palestras serão com Wagner da Silva Lima, da Votorantim; "*Pesquisa e desenvolvimento tecnológico (P&D)*"; Antônio P. de Mendonça Junior, da HDN Bombas, "*Produção de biodiesel*"; Sarah Silva Brum, da UnB, "*Desenvolvimento de tecnologias visando a sustentabilidade*"; Estevão Freire, da EQ-UFRJ, "*Recursos naturais no contexto da bioeconomia*"; Wendell Karlos Tomazelli Coltro, da UFG,

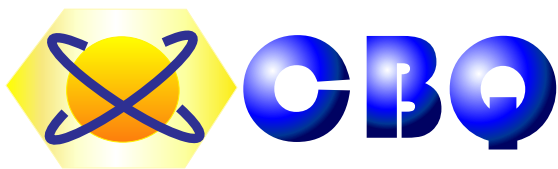
"Desenvolvimento instrumental para aplicações analíticas e bioanalíticas em microsistemas"; Daniel Pasquini, da UFU, "*Reaproveitamento de resíduos agroindustriais para produção de materiais poliméricos e biocombustíveis*".

O minicurso estará a cargo de Paulo Sérgio Pereira, do IF Goiano, Campus Rio Verde, que apresentará a "*Química dos produtos naturais*". O painel reunirá Celso Flávio da Silva, da Vitalife Cosméticos, Estevão Freire, da EQ-UFRJ, e Wilson Mozena Leandro, da EAgro-UFG, que discutirão "*Como explorar os recursos naturais de forma sustentável?*". A mesa redonda abordará o tema "*Gestão de qualidade e a sustentabilidade ambiental*", com apresentações de Felipe Rosseto, da AmBev-Uberlândia, Marcos Roberto Teixeira Halasz, da FAACS, e Robério Fernandes Alves de Oliveira, da ABQ.

A programação completa, inscrições, bem como todos as informações sobre o encontro se encontram no endereço eletrônico www.abq.org.br/entequi.



Fernando Figueiredo, da Abiquim, em uma apresentação no Entequi



O Congresso Brasileiro de Química é o mais antigo evento ligado às ciências realizado no Brasil. Seu início ocorreu em 1922, em comemoração aos cem anos da independência do país. Nestes 94 anos foram realizados 56 versões do congresso que reúne a cada ano profissionais, pesquisadores, professores e estudantes da Química e suas áreas afins. No quadro podem ser observados os anos e cidades onde este evento se realizou.

Alguns aspectos chamam a atenção.

1º) Se nos primórdios os congressos ocorriam sem periodicidade certa, desde 1978 (exceção em 1986) o CBQ é anual, sempre entre os meses de outubro e novembro. 2º) Só por 4 vezes a reunião ocorreu em cidades que não fossem a capital do estado. Campinas, Blumenau, Niterói e Ouro Preto foram anfitriãs do CBQ e agora em 2017, será palco a cidade de Gramado. 3º) Todas as regiões brasileiras já realizaram o evento: Até 2016 foram 23 vezes no sudeste, 12 vezes no sul, 15 vezes do nordeste, 3 vezes no norte e 3 vezes no centro-oeste.

A utilização de não capitais para sediar o CBQ, vem há algum tempo sendo discutido em nível estratégico pela área de eventos da Associação junto à direção. Existe um pensamento de utilizar com maior periodicidade cidades grandes, com estrutura para eventos científicos, *trade* hoteleiro com número de leitos capaz de receber o CBQ e servidas de aeroportos (de preferência) para que possam ser sedes. São exemplos: Foz do Iguaçu (Paraná), Campinas (São Paulo), Joinville (Santa Catarina), Uberlândia (Minas Gerais), dentre outras.

Aqueles que forem a Gramado, de 23 a 27 de outubro próximo, terão um CBQ discutindo o tema central *Megatendências: Desafios e oportunidades para o futuro da Química*, reunindo dezenas de pesquisadores, professores e profissionais de empresas que apresentarão em cursos, palestras, mesas redondas, apresentação de livros novidades nos mais variados temas do setor.

Ainda há tempo para enviar seu trabalho. São 14 áreas temáticas. O *deadline* é 10 de agosto.

Faça sua inscrição e aproveite os diversos eventos paralelos que ocorrerão. Para maiores informações acesse o endereço eletrônico www.abq.org.br/cbq.

Histórico de realização dos CBQ's

VERSÃO	ANO	LOCAL	VERSÃO	ANO	LOCAL
1º CBQ	1922	Rio de Janeiro	30º CBQ	1990	Rio de Janeiro
2º CBQ	1937	Rio de Janeiro	31º CBQ	1991	Recife
I CNQ	1941	São Paulo	32º CBQ	1992	Belém
II CNQ	1943	Curitiba	33º CBQ	1993	Fortaleza
III CBQ	1944	Rio de Janeiro	34º CBQ	1994	Porto Alegre
IV CBQ	1945	São Paulo	35º CBQ	1995	Salvador
V CBQ	1947	Porto Alegre	36º CBQ	1996	São Paulo
VI CBQ	1949	Recife	37º CBQ	1997	Natal
VII CBQ	1950	Belo Horizonte	38º CBQ	1998	São Luís
10º CBQ	1952	Rio de Janeiro	39º CBQ	1999	Goiânia
11º CBQ	1954	São Paulo	40º CBQ	2000	Recife
12º CBQ	1956	Porto Alegre	41º CBQ	2001	Porto Alegre
13º CBQ	1958	Salvador	42º CBQ	2002	Rio de Janeiro
14º CBQ	1960	Curitiba	43º CBQ	2003	Ouro Preto
15º CBQ	1965	Rio de Janeiro	44º CBQ	2004	Fortaleza
16º CBQ	1967	Campinas	45º CBQ	2005	Belém
17º CBQ	1971	Porto Alegre	46º CBQ	2006	Salvador
18º CBQ	1974	Curitiba	47º CBQ	2007	Natal
19º CBQ	1978	São Paulo	48º CBQ	2008	Rio de Janeiro
20º CBQ	1979	Recife	49º CBQ	2009	Porto Alegre
21º CBQ	1980	Porto Alegre	50º CBQ	2010	Cuiabá
22º CBQ	1981	Belo Horizonte	51º CBQ	2011	São Luís
23º CBQ	1982	Blumenau	52º CBQ	2012	Recife
24º CBQ	1983	São Paulo	53º CBQ	2013	Rio de Janeiro
25º CBQ	1984	Rio de Janeiro	54º CBQ	2014	Natal
26º CBQ	1985	Fortaleza	55º CBQ	2015	Goiânia
27º CBQ	1987	Niterói	56º CBQ	2016	Belém
28º CBQ	1988	Porto Alegre	57º CBQ	2017	Gramado
29º CBQ	1989	São Paulo	58º CBQ	2018	São Luís

Publicações Históricas da Química Brasileira

Desde 2010 vem sendo empreendido um trabalho de digitalização e divulgação no portal da ABQ de periódicos antigos e outros documentos que retratam o passado da química brasileira nos seus aspectos científico e industrial. Esse trabalho começou pela Revista de Química Industrial, com os números editados a partir de 1960. Agora, ao acessar o portal da revista, <http://www.abq.org.br/rqi/>, você tem a oportunidade de acessar todos os números editados a partir de 1949 da RQI. Esse recuo de 11 anos coloca ao alcance de todos grandes eventos que marcaram a trajetória da química em nosso país, como a criação da Petrobrás, da CAPES, do CNPq e do Instituto de Engenharia Nuclear; a instalação de fábricas em Cubatão e outras cidades; implementação do sistema CFQ/CRQ; a expansão do ensino de engenharia química e o fortalecimento do Congresso Brasileiro de Química (CBQ) como fator de união dos químicos brasileiros, e cujo prestígio levou à vinda dos primeiros laureados com Nobel de Química ao Brasil na década de 1950.

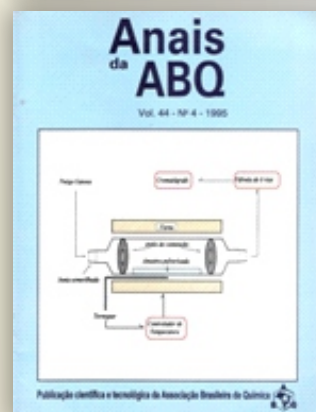
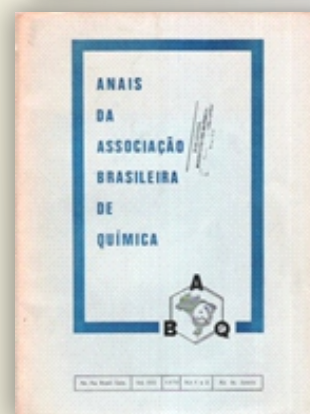
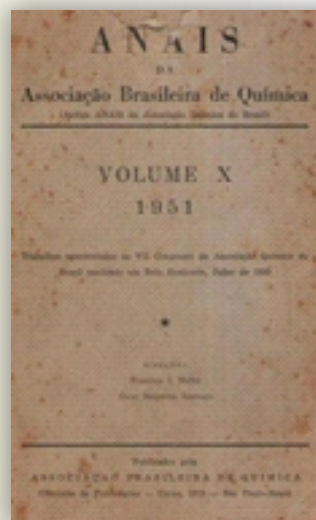
O menu à esquerda divide as edições por década, e os índices de palavras-chave e de autores estão devidamente atualizados. São mais de 2,5 mil artigos e 30 mil peças de propaganda. Nomes ilustres da química nacional estão presentes na forma de autores de artigos e/ou de entrevistas concedidas à revista.

Outro importante capítulo da memória química nacional acaba de ser completado. Todas as edições dos Anais da

Associação Brasileira de Química (1951-2003) estão no portal <http://www.abq.org.br/publicacoes-historicas-anais-abq.html>. Continuação natural do periódico Anais da Associação Química do Brasil (1942-1950, disponível na íntegra em <http://www.abq.org.br/publicacoes-historicas-anais-aqb.html>) ele disponibiliza mais de 1,3 mil artigos, mais uma vez com contribuições de grandes vultos da química nacional. Seus índices de palavras-chave e de autores estão atualizados somente até 1972, mas até julho do corrente o período até 2003 estará incluído.

Esse projeto tem a preciosa colaboração dos alunos do projeto de Extensão do Instituto de Química da UFRJ “Museu da Química Professor Athos da Silveira Ramos”, bem como de alunos do curso de Bacharelado em Química do mesmo Instituto, através das duas disciplinas de extensão constantes de sua grade curricular.

Por fim, a ABQ lembra a todos que o acesso a essas e demais publicações disponibilizadas é livre e gratuito. Porém, vale ressaltar que todo esse material é detentor de direito autoral, patrimonial e moral, com base nos incisos do art. 7º da Lei n. 9.279/1996 (Lei da Propriedade Industrial), no art. 7º da Lei 9.610/1998 (Lei de Direito Autoral), e artigo 5º, inciso XXIX, da Constituição de 1988. As citações são livres mas, para reproduções do original, o interessado deve entrar em **c o n t a t o c o m a A B Q** (secretaria@abq.org.br).



Aconteceu na RQI ...

Há 75 anos atrás (Ano 11, número 122, junho de 1942)

Salgêma e Sal marinho

(por Carlos Vianna Guilhon, químico industrial)

Como matéria-prima o salgêma se diferencia do sal de salina, em primeiro lugar, pelo modo de ocorrência, pois enquanto o cloreto de sódio neste se apresenta em dissolução na água do mar, conjuntamente com muitos outros sais que o impurificam, dentre os quais se destacam os sulfatos de cálcio e de magnésio, clorêtos de sódio, potássio e magnésio, e, ainda, o brometo de sódio, naquele, o cloreto de sódio se apresenta em estado de elevada pureza, alcançando a alta porcentagem de 99,40. Em segundo lugar, a diferença entre ambos se localiza no setor econômico, pois o salgêma, em virtude da maneira como ocorre, permite uma extração mais econômica do que o sal do mar. (...)



A industrialização de eucaliptos

(por Antônio Barreto, da Escola Nacional de Agronomia)

(...) No laboratório de química agrícola estudamos diferentes processos de secagem de madeira, e chegamos à conclusão de que é possível secar os eucaliptos sem que apresente o fendilhamento, da seguinte maneira: os troncos verdes são tratados semelhantemente ao sistema Boucherie, que consiste em expelir a seiva, substituindo-a por uma solução imunisante conforme mostra o croquis a seguir, empregando-se em vez de líquido imunisante, álcool [etanol] concentrado, que é sabidamente, desidratante. O álcool expele toda a seiva e ao mesmo tempo dissolve grande quantidade de resinas, óleos essenciais, taninos, etc. Terminada esta operação, faz-se passar uma solução de penta-cloro-fenol de 3-5% em álcool. Desta forma se obtém a secagem, a imunisação e o beneficiamento da madeira de eucaliptos contra o fendilhamento. (...)

Índice de Octana

(por Heleno Soares Castellar, químico industrial)

O índice de octana exprime a propriedade anti-detonante de um combustível líquido, isto é, da compressão que os seus vapores, de mistura com o ar, podem suportar sem que se verifique a auto-explosão. (...) Em 1929, o Dr. Edgard, da Ethyl Corporation, sugeriu um excelente método para medir essa propriedade, com o emprêgo da mistura de dois hidrocarbonetos superiores, saturados, como elemento de comparação: a iso-octana (C_8H_{18}), obtida por síntese, e a heptana normal (C_7H_{16}), extraída por destilação e purificação da seiva de certas espécies de pinheiros da Califórnia, a primeira de alto e a segunda de baixo poder anti-detonante, propriedades que prevalecem na sua mistura, segundo a proporção em que entram. Ambas possuem propriedades físicas semelhantes às da gasolina. (...) A porcentagem de octana, em volume, que figurou na mistura-padrão, indica o índice de octana do combustível examinado. Assim, se esse índice é 85, o combustível é equivalente, em tendência anti-detonante, a uma mistura em volume de 85% de octana e 15% de heptana. (...)

Aconteceu na RQI ...

Há 50 anos atrás (Ano 36, número 422, junho de 1967)

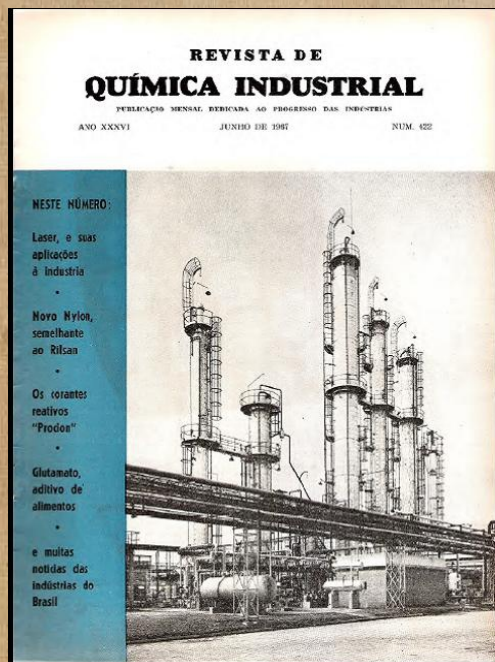
É preciso compreender a pesquisa tecnológica

(por Jayme da Nóbrega Santa Rosa, Editor)

Muitas das pessoas que traçam planos de desenvolvimento industrial para o Brasil falam de pesquisa tecnológica. Mas falam à boca cheia, sem compreender, nem discernir. Muitos discorrem a respeito desta nobre força da civilização industrial por ouvir dizer, sem procurar conhecer o que ela é, como atua, e quais os resultados que oferece. Invocam os benefícios desta atividade como de uma coisa vaga. É do bom tom aludir à pesquisa tecnológica, do mesmo modo como se menciona a produtividade.

De outra parte, costuma-se confundir pesquisa tecnológica com patente de invenção. Diz-se vez por outra "O Brasil necessita de realizar a sua pesquisa tecnológica para deixar de pagar *royalties* pelo uso de processos patenteados no estrangeiro".

São duas coisas diferentes, embora a patente de invenção seja de modo geral consequência da pesquisa (...) Embora vasta a literatura, nenhum livro se apresenta mais instrutivo do que "*Glances at Industrial Research*", editado em 1936, o qual rememora passeios e conversas no Mellon Institute.



Laser e suas aplicações à indústria

Antes de tudo, o que significa LASER? Trata-se de uma sigla da expressão em língua inglesa de: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Traduzindo: Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação. (...) O primeiro trabalho a respeito de como se poderia fazer um laser apareceu em 1958, e foi escrito pelo Dr. Charles H. Townes, agora do MIT (Massachusetts Institute of Technology), e pelo

Dr. Arthur L. Schawlow, então ambos dos Laboratórios Bell. Em 1960 surgiu o primeiro feixe de luz amplificada, o raio laser, de cor vermelha brilhante. A produção industrial começou em 1965 (...). Os campos que oferecem atualmente grandes perspectivas são os de perfuração, solda e o de trabalho à máquina. (...) Os raios laser trouxeram para a pesquisa científica, para a investigação tecnológica, para a indústria moderna (mecânica, elétrica, eletrônica, química e outros ramos) uma contribuição inesperada.

Álcoois poli-hídricos produzidos por leveduras

(por Hélcio Falange, da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz)

Obtenção dos produtos químicos: glicerol, eritrol, D-arabitol e D-manitol. (...) Paralelamente aos estudos que se desenvolveram para a obtenção do glicerol, os quais somente alcançaram êxito em 1948, a procura de novos métodos para a obtenção deste poliálcool ou de seus possíveis substitutos estendeu-se também ao campo da microbiologia aplicada. Assim é que, após a utilização de um processo microbiológico na Alemanha, durante a I Guerra Mundial, para a obtenção do glicerol, os estudos abrangeram novos processos fermentativos para a sua obtenção. A observação da produção de outros poliálcoois em adição ao glicerol por processos microbiológicos sugeriu novas e mais minuciosas pesquisas à vista da potencialidade que eles apresentavam na obtenção dos referidos álcoois poli-hídricos. (...)

Aconteceu na RQI ...

Há 25 anos atrás (Ano 60, número 688, junho de 1992)

Vicente Gentil homenageado

O Professor Vicente Gentil, especializado em corrosão e formador de toda uma geração de alunos da Escola de Química da UFRJ, receberá da Universidade Federal do Rio de Janeiro o título de Professor Emérito, no dia 18 de agosto de 1992, em cerimônia presidida pelo Reitor da UFRJ.

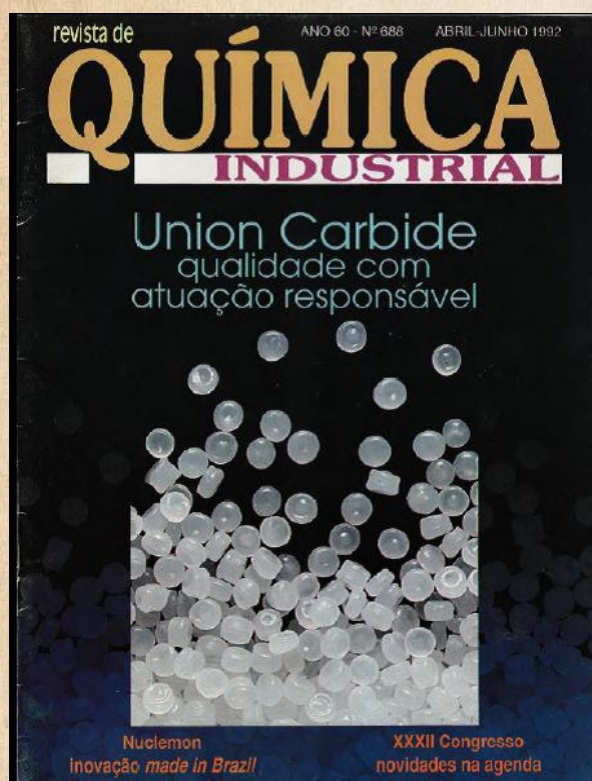
Químicos defendem ensino e pesquisa experimental

"Não existe uma nação sem uma indústria química forte, mas, no Brasil, o ensino médio tem sido relegado ao segundo plano, assim como o conhecimento aprofundado em áreas técnicas. De nada adianta importar capital sem dispor de recursos humanos convenientemente preparados para desenvolver a produção".

A conclusão é do presidente do Sindicato dos Químicos Profissionais do Estado de São Paulo, Fernando Cerviño Lopez, do Instituto Adolf Lutz, no encerramento do "1º Encontro Química, Meio Ambiente e Competitividade".

Química Fina

ABQ, ABIFINA e ABEQ apresentam primeiro diagnóstico abrangente do setor. Recém-concluído, o relatório final do Estudo de Química Fina traz relevantes conclusões e recomendações, com base nos levantamentos realizados no Brasil, Estados Unidos, Japão e Europa. O estudo, conduzido nos termos do convênio firmado com a Secretaria de Ciência e Tecnologia da Presidência da República e a FINEP, demandou quase um ano de trabalho e envolveu seis consultoras nacionais e estrangeiras (ver RQI n^{os} 686 e 687 e boxe nesta reportagem). . (...) O estudo reuniu uma grande massa de dados sobre a Indústria de Química Fina no Brasil e nos países desenvolvidos, nos segmentos de fármacos de uso humano e animal, defensivos agrícolas, catalisadores, corantes e pigmentos e aditivos para plásticos, lubrificantes e borracha. Tais segmentos representam a parcela economicamente mais ponderável do setor. (...)



Aconteceu na RQI ...

Há 1 ano atrás (Ano 84, número 751, 2º trimestre de 2016)



A QUÍMICA E A OLIMPÍADA

(por Francisco Radler de Aquino Neto, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, coordenador do LBCD)

O conceito de dopagem (“doping”) evoluiu muito com a existência da WADA (*World Anti-Doping Agency*). Agora o Código Mundial Antidopagem, adotado por todos os países que assinaram a convenção da Unesco que criou a WADA, tem um conceito muito amplo. Há 20 anos a dopagem era caracterizada pelo uso de substâncias ou métodos proibidos ou que pudessem ser danosos à saúde dos atletas. E estas proibições eram estabelecidas pelo Comitê Olímpico Internacional, o que a partir de 2004 passou a ser feito pela WADA.

Hoje com o novo Código que passou a vigorar em 2015, a dopagem é definida como a violação a um ou mais de 10 dispositivos detalhados no Código, que vão desde a óbvia noção original de dopagem, até não informar sua localização para amostragens fora de competição ou associar-se a pessoal de apoio banido do esporte por dopagem.

A QUÍMICA NOS PISOS DESPORTIVOS

(por Júlio Carlos Afonso, editor da RQI)

A Associação Brasileira da Indústria do Esporte (ABRIESP) considera seis fatores: a) as características de desempenho desejado (amador, semiprofissional, profissional, treino, competição); b) o uso esportivo e em eventos não esportivos que podem ocorrer no local; c) a segurança do usuário; d) o conforto do usuário; e) a manutenção; f) a estética adequada ao uso e ao local da implantação. Mais do que por beleza, o piso do ginásio pode ter que atender a critérios de transmissões esportivas por televisão, por exemplo. Um piso precisa amortecer impactos, impedindo lesões graves tais como microfissuras ósseas e lesões musculares e de tendões; deve ser resiliente, ou seja, o quanto o piso devolve de energia ao atleta como, por exemplo, o impulso a um salto; não pode breicar a movimentação do atleta, assim como não ser extremamente liso; o piso, ainda, não pode amortecer ou impulsionar em demasia o quique da bola.

Quadras externas podem ter a base em concreto, asfalto ou agregados, com um revestimento que pode ser de poliuretano, placas ou mantas pré-fabricadas, saibro (para tênis), areia (para vôlei de praia etc.) ou a própria grama sintética. Já ginásios podem ter a base feita de concreto, prevendo impermeabilização, acabamento da superfície, juntas de dilatação, planicidade e sobrecargas. (...) Nas quadras cobertas, a base é feita em concreto, asfalto ou agregados, e o revestimento pode ser de poliuretano autonivelante, com ou sem camada amortecedora de impactos, pré-fabricados, assoalhos flutuantes em madeiras, revestimento acrílico (somente com base asfáltica), saibro (para tênis), grama sintética para futebol e outros. (...) Os pisos para a prática do atletismo são compostos de uma formulação de SBR, poliuretano e borracha sintética – EPDM, formando uma espécie de “sanduíche”, composto basicamente de manta pré-fabricada de grânulos de borracha (SBR) de 10 mm, revestida de camada autonivelante de poliuretano flexível de 2 mm e superfície de 1 a 2 mm de flocos de EPDM colorido.

AGENDA

Eventos Nacionais

3º Simpósio Nordestino de Química - Sinequi
Campina Grande, PB, 12 a 14 de julho de 2017
Info: www.abq.org.br/sinequi

15º Simpósio Brasileiro de Educação Química- SIMPEQUI
Manaus, AM, 7 a 9 de agosto de 2017
Info: www.abq.org.br/simpequi
Trabalhos: 29 de junho

XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica
Búzios, RJ, 22 a 25 de agosto de 2017
Info: <http://www.metaeventos.net/geoquimica2017>

10º Encontro Nacional de Tecnologia Química- ENTEQUI
Goiânia, GO, 4 a 6 de setembro de 2017
Info: www.abq.org.br/entequi
Trabalhos: 3 de agosto

57º Congresso Brasileiro de Química - CBQ
Gramado, RS, 23 a 27 de outubro de 2017
Info: www.abq.org.br/cbq
Trabalhos: 19 de julho

5º Encontro Brasileiro sobre Especificação Química
Águas de Lindóia, SP, 10 a 13 de dezembro de 2017
Info: <http://www.unesp.br/portal>

Eventos Internacionais

9º Simpósio Internacional sobre Molecular Mobilidade e Ordem em sistemas poliméricos
St.Petersburg, Russia, 19 a 23 de junho de 2017
info: <http://www.mmops2017.com>

Simpósios Internacionais de Química Organometálica dirigida para Síntese Orgânica (OMCOS 19)
Jeju, Coreia do Sul, 25 a 29 de junho de 2017
info: <http://www.omcos19.org>

46th World Chemistry Congress
São Paulo, Brasil, 9 a 14 de julho de 2017
info: www.iupac2017.org

6th International Conference on Chemical and Biological Processes
Madrid, Espanha, 11 a 13 de julho de 2017
info: <https://inomics.com>

18TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOLOGICAL INORGANIC CHEMISTRY
Florianópolis, Brasil, 31 de julho a 4 de agosto de 2017
info: www.icbic18.weebly.com

IX Colombian Congress of Chromatography
Cartagena de Indias, Colombia, 25 a 29 de setembro de 2017
info: www.silae2017.com



Associação Brasileira de Química

Utilidade Pública Federal: Decreto nº 33.254 de 08/07/1953
Tel/fax: 21 2224-4480 - e-mail: secretaria@abq.org.br

www.abq.org.br

ÍNDICE

- 26** Produção de bebida mista: decantação do concentrado de fruta com a utilização da goma xantana

Mixed beverage production: decanting of the fruit concentrate with the use of xantana gum

- 36** Obtenção de Isopropilideno Glicerol por Rotas Sintéticas Clássica e Biocatalítica

Isopropylidene Glycerol Obtention by Classical Synthetic and Biocatalytic Routes

- 44** Influência da incorporação do sebo bovino ao óleo de soja nas propriedades de ponto de entupimento à frio do biodiesel

The effect of the increasing addition of bovine fat to soya oil on the cold filter plugging point of biodiesel samples produced from blends

- 50** Obtenção e caracterização da fosfenitoína disódica

Usb phothometer with open source hardware "arduino"

- 60** Fotômetro com hardware de código fonte aberto "arduino"

Usb phothometer with open source hardware "arduino"

Produção de bebida mista: decantação do concentrado de fruta com a utilização da goma xantana

Mixed beverage production: decanting of the fruit concentrate with the use of xantana gum

Thaís Jeruzza Maciel Póvoas Souto*, Alcione Moraes de Melo, Amanda Rodrigues Santos Costa, Sara Maria Gomes Pinheiro, Alex Souza Moraes e Romildo Morant de Holanda

*Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Recife - PE, Brasil.
* thaispovoas@hotmail.com*

Submetido em 25/01/2017; Versão revisada em 25/04/2017; Aceito em 27/04/2017

Resumo

O suco tem a sua qualidade garantida devido ao monitoramento dos processos existentes na fabricação. O objetivo desse estudo consiste em acompanhar e monitorar o controle de qualidade da matéria-prima no processo de produção do suco, com a finalidade de identificar qual a causa da não conformidade e eliminá-la. Na produção da bebida mista utilizou-se água, açúcar, goma, insumos e o concentrado como as seguintes etapas de tratamento de água, preparo do xarope, envase e empacotamento. Têm-se para a bebida mista o monitoramento dos parâmetros físico-químicas, a partir de ensaios laboratoriais, onde investigou-se a ocorrência desta decantação. Diante dos resultados obtidos, percebeu que as análises físico-químicas estavam dentro dos padrões, porém a ocorrência da não conformidade persistiu. O caso foi investigado, constatando falha no processo de formulação do produto, com isso, propôs-se um novo processo de fabricação da bebida mista, para garantir ao produto qualidade e aceitabilidade no mercado.

Palavras-chave: Monitoramento, parâmetros físico-químicos, não conformidade.

Abstract

The juice has a guaranteed quality due to the monitoring of existing processes in the manufacturing. The main objective of this study is to follow and monitor the quality control of the raw material in the juice production process, to identify the cause of non-compliance and eliminate. To produce the mixed drink, we used water, sugar, gum, inputs and the concentrate as raw material. The steps are: treatment of water, preparation of syrup, filling and packaging. The mixed drink has the monitoring of the physical-chemical variables from laboratory tests, where we investigated the occurrence of this decantation. In view of the results obtained, we perceived that the physicochemical parameters were within the standards but we observed the occurrence of nonconformity. We investigated the case and we observed failure in the process of the product formulation and thereby, we proposed a new production process of the mixed drink, to guarantee the product quality and acceptability in the Market.

Keywords: Monitoring, physical-chemical parameters, non-compliance

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de técnicas que permitiram o processamento dos alimentos cresceu de acordo com o crescimento da população, devido ao elevado consumo de produtos, e ao estilo de vida urbano, baseado na praticidade. O principal empecilho para o armazenamento de alimentos foi a rápida deterioração dos mesmos, ou seja, não seria possível estocar os produtos em tempo suficiente para serem consumidos. Este cenário inspirou a criação e o progresso da indústria de alimentos e do desenvolvimento das tecnologias de alimentos (SANTOS, 2005).

O mercado mundial de bebidas não alcoólicas cresceu em torno de 3% nos últimos seis anos. A América Latina apresentou em 2003 um consumo total de 69 bilhões de litros: Brasil (35%), México (31%) e Argentina (12%). No mesmo ano, a ingestão de bebidas não alcoólicas à base de frutas na América Latina apresentou um montante de 2,6 bilhões de litros, sendo que 73% deste valor corresponde ao consumo de sucos e néctares. Em relação a este mercado, o Brasil é o segundo grande consumidor de sucos e néctares (29%) da América Latina, perdendo apenas para o México que representa (36%) deste volume (REINOLD, 2003).

O Brasil exportou US\$ 80 milhões provenientes de polpas e sucos concentrados de frutas em 2005. Os sucos representam 93% deste total, sendo os principais sabores, uva, maçã e abacaxi. A indústria brasileira está se beneficiando da tecnologia para investir no mercado de sucos prontos, o qual está cada vez mais em expansão (BNDES, 2006). Segundo Monteiro (2006), em 2004, o mercado de sucos prontos cresceu 15,6% e atingiu proporções maiores do que o de refrigerantes, cujo aumento foi de apenas 6,5%. Este mercado tem movimentado R\$ 900 milhões e 350 milhões de litros, explicando o ingresso e o aumento do investimento de empresas nacionais e multinacionais em instalações e desenvolvimento de novos produtos para o setor.

Os sucos industrializados vêm demonstrando um potencial crescimento no que diz respeito ao mercado consumidor, o que tem incentivado o ingresso de várias empresas. Os Mercados de sucos concentrados procuram conquistar a preferência dos consumidores, baseando-se, nos aspectos de conservação, praticidade de consumo e distribuição do produto (BNDES, 2006).

O suco de fruta pronto para beber, fabricado mediante a composição do extrato de suco, da água e de uma série de aditivos, como edulcorantes, aromatizantes, corantes e conservantes, que visam intensificar, conservar e melhorar as características do produto, é o principal responsável pela expansão do mercado de sucos, que vem acompanhando a tendência mundial de consumo de bebidas que oferecem saúde, conveniência, sabor, inovação e prazer (MARCHI, 2001).

Entre janeiro e maio de 2012 foram consumidos aproximadamente 352,1 milhões de litros de sucos prontos para beber no Brasil. O crescimento de quase 12% sobre os 315,6 milhões consumidos no mesmo período do ano passado confirmam um grande potencial do consumo de suco (LEVIN, 2012).

Os aditivos alimentares são substâncias que são adicionadas aos alimentos com a finalidade de impedir alterações, manter, conferir ou intensificar seu aroma, cor e sabor, sem modificar seu estado físico. São classificados em várias categorias, como os acidulantes, adoçantes, conservadores, corantes, estabilizantes, espessantes, umectantes, sequestrantes (ARAUJO, 2004).

Segundo a Organização Mundial de Saúde, 20% da produção mundial de alimentos são perdidas por contaminação com agentes deteriorantes. Diante desse quadro, são utilizados vários métodos de conservação, entre os quais os aditivos conservadores, que são substâncias que retardam os processos de deterioração de produtos alimentícios, protegendo-os contra a ação microbiana ou de enzimas e, com isso,

proporcionando um aumento do período de vida útil dos alimentos (EVANGELISTA, 2000).

A utilização da goma xantana no processo de produção do suco é de fundamental importância, pois é um excelente espessante e estabilizante, aumentando o tempo de vida dos produtos. A goma possui estabilidade em soluções ácidas e alcalinas ($3 < \text{pH} < 10$), apresenta uma ampla faixa de temperatura e a viscosidade é pouco afetada na presença de sais. Para o crescimento da goma xantana, os melhores intervalos de pH e temperatura são: entre 6,0 a 7,5 e de 25°C a 27°C e para a produção da goma xantana e qualidade do polímero os melhores intervalos de pH e temperatura são: entre 7,0 – 8,0 e de 25°C - 30°C (GARCIA-OCHOA et al., 2000).

De acordo com Luvielmo e Scamparini (2009) a goma xantana é bastante utilizada como estabilizante para alimentos, como cremes, sucos artificiais, molhos para saladas, carne, frango ou peixe, como também, para xaropes e coberturas para sorvetes. Possui maior semelhança com a maioria dos colóides usados em alimentos, como o amido, sendo assim empregado na produção de pães e outros produtos para panificação.

Estudos realizados por Nussinovitch (1997) sobre o uso da goma xantana na agricultura, como agente estabilizante para herbicidas, pesticidas, fertilizantes e fungicidas.

Já Navarrete (2001) estudou que devido a alta viscosidade e alta solubilidade em água têm assegurado importantes aplicações da goma xantana na indústria de petróleo, no qual é utilizada em processos de perfurações para recuperação de óleo.

Borges et al. (2013) estudou a conservação de morangos com o revestimento a base de goma xantana e óleo de sálvia, no qual indicou uma boa potencialidade desta associação para aumentar a vida útil de produtos minimamente processados.

O Brasil um dos maiores produtores de fruta do mundo. Diante desta perspectiva, a formulação

de bebida mista, foi utilizada como alternativa para melhorar as características nutricionais de determinados sucos, pela complementação de nutrientes fornecidos por frutas diferentes. De acordo com Matsuura et al. (2004), bebidas mistas de frutas apresentam uma gama de vantagens, como a possibilidade de combinar diferentes aromas e sabores, bem como diferentes componentes nutricionais.

Estudos realizados por Silva et al. (2006) para a elaboração de uma bebida mista, deve-se investigar os aspectos sensoriais e a caracterização da sua composição química, visando observar as composições que estão presentes na bebida, que influenciam nas características nutricionais do produto final.

Segundo Nogueira e Sichiari (2009) as bebidas à base de frutas, podem ser prejudiciais à saúde quando consumidas em excesso, pois, possuem alto valor energético proveniente da grande quantidade de açúcares simples. Uma lata de refrigerante, por exemplo, contém cerca de sete a nove colheres de sopa de açúcar e não possui nenhum valor nutritivo. Os sucos de frutas podem ser adicionados de vitaminas e minerais benéficos a saúde, entretanto, também adquirem no processo de industrialização, grandes quantidades de açúcar. A tendência apresentada no consumo desses alimentos é motivo de preocupação, tendo em vista os efeitos negativos destes alimentos, quando consumidos de forma inadequada (CARMO et al., 2006).

Segundo o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) (2004) classifica o refresco misto ou bebida mista de (nome da fruta, da polpa ou do vegetal) com aroma de (nome da fruta ou do vegetal de origem), o que contiver por base dois ou mais sucos ou polpas das frutas, ou extratos vegetais, ou sucos de partes dos vegetais, ou as suas misturas e do aroma, tendo predominância o sabor do aroma.

As características sensoriais e físico-químicas

deverão estar em consonância com a composição do produto, como mostra nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1

Parâmetros físico-químicos para Bebida mista de frutas cítricas.

Bebida mista de frutas cítricas	Min	Max	
°Brix	11	12	
Açúcar	-	-	q.s.p.
pH	3,00	3,20	
Acidez titulável, g/100ml	0,39	0,45	

Fonte: MAPA (Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento), 2004.

Tabela 2

Parâmetros físico-químicos para Bebida mista de Acerola + laranja.

Bebida mista de Acerola + laranja	Min	Max	
°Brix	11	12	
Açúcar	-	-	q.s.p.
pH	3,10	3,30	
Acidez titulável, g/100ml	0,35	0,43	

Fonte: MAPA (Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento), 2004.

O Refresco deverá apresentar as características organolépticas próprias da matéria-prima de sua origem. Deverá ser conservado por meios físicos ou pelo emprego de conservadores químicos previstos em norma específica (MAPA, 2004).

Diante deste contexto, o objetivo principal deste estudo consiste em acompanhar e monitorar o controle de qualidade da produção do concentrado de fruta, com a finalidade de identificar a causa da não conformidade (NC) e eliminá-la a partir de testes de laboratório, bem como avaliar os resultados obtidos.

METODOLOGIA

A produção de bebidas é composta por quatro estágios: tratamento de água, preparo do xarope, envase e empacotamento (Figura 1).

Para a produção da bebida mista, primeiramente adicionou-se a goma e uma parte do açúcar através do triblender, até a sucção completa. Em seguida a mistura passa para o tanque de formulação, onde será homogeneizada até hidratar a goma por cerca de 20 minutos.

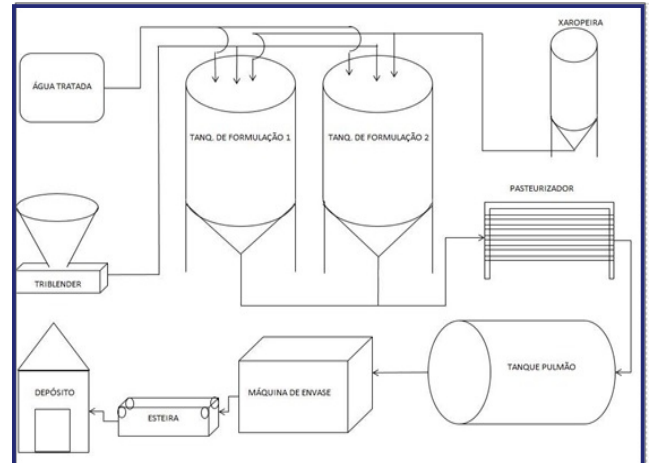


Figura 1 - Fluxograma do processo de produção da bebida mista.

Os triblenders são misturadores de líquidos e sólidos. Compostos de uma ou duas bombas, um funil e bandejas, dependendo da necessidade, onde são constituídas em aço inoxidável, como mostrado na. O funil serve para a colocação do pó a ser diluído e a bandeja para dar apoio. A entrada superior é utilizada para a injeção do sólido, onde nas tubulações vai se encontrar com a água, para serem automaticamente bombeados para o tanque. Este equipamento normalmente é empregado no processo de produção de iogurte, achocolatados, bebidas lácteas, refrescos, sucos, energéticos, xaropes, gomas, lacas, água mineral com adição de sais, chás, e vários outros tipos de bebidas.

Após a hidratação da goma, é necessário a adição dos insumos e o restante do açúcar, via triblender. Com a mistura no tanque de formulação, a xaropeira é utilizada para enviar o concentrado de suco até o tanque. Feito a adição do concentrado é necessário esperar um tempo para a homogeneização do produto.

Após a temperatura do quadro do pasteurizador atingir cerca de 90°C, abrir a conexão

do tanque de formulação, para que o suco preparado seja pasteurizado. Esperar sair toda a água que está vindo do pasteurizador até a saída do suco, para então ser aberto as conexões do tanque pulmão.

Na linha de envase, os vasilhames de plástico (garrafas PET), que estão estéril, passam por uma máquina enchedora que os enche com a bebida pronta e em seguida são lacrados. Após o processo, as garrafas seguem pela esteira onde são empacotados, paletizados e então levados para o estoque. Uma vez que os vasilhames são colocados na esteira, eles só podem ser retirados dela ao final do processo, quando são transferidos para o depósito (RANGEL e FERREIRA, 2003).

Toda vez que um novo sabor de suco e/ou novo tamanho de garrafa for utilizado, as máquinas precisam de um tempo para a limpeza e/ou ajuste do maquinário, dependendo da sequência da produção. Se após a produção de um suco normal se produzir um suco dietético, a limpeza da linha de envase passa por mais etapas do que na ordem contrária, o que consome mais tempo e pode gerar mais custos do que se fosse realizada na ordem inversa (FERREIRA, MORABITO e RANGEL,

2008).

A primeira incursão foi à checagem dos dados técnicos dos insumos utilizados. Todos dentro do prazo de validade e com teste organoléptico dentro dos padrões. Com isso, foram realizados testes de laboratório:

1ª ETAPA DO TESTE LABORATORIAL

Foram tomadas alíquotas dos insumos, pesados em uma balança analítica, para um volume de 2 litros para cada tipo de ensaio.

1º ensaio: Goma xantana e água;

2º ensaio: Goma xantana, água e demais insumos;

3º ensaio: Goma xantana, água, demais insumos e concentrado.

Agitou-se manualmente. A adição da goma seguiu a descrição do fabricante: um pouco de açúcar, um pouco de goma e um pouco de água. Sendo observado após 24 horas.

2ª ETAPA DO TESTE LABORATORIAL

Utilizou-se dois tipos de goma, cada uma em três concentrações, descritos na tabela 3. Produziu-se no laboratório 2 litros de cada amostra.

Tabela 3
Ensaio de laboratório

Item/lote	Sabor	Amostra	Goma(g)	Açúcar (g)	Lote do concentrado
GOMA 20137B N05	FRUTAS	1	0,6	110	342922
	CÍTRICAS	2	0,7	110	342922
		3	0,75	110	342922
GOMA 20139B G07	FRUTAS	4	0,6	110	342922
	CÍTRICAS	5	0,7	110	342922
		6	0,75	110	342922
GOMA 20139B G07	ACEROLA	7	0,6	110	342036
	+	8	0,7	110	342036
	LARANJA	9	0,75	110	342036

Em um béquer, sob agitação manual, misturou-se a goma, água e o açúcar até a dissolução, depois foram transferidos para as garrafas pet de 2 litros. Feito isso, adicionou-se os demais insumos e o concentrado. Os sucos preparados foram transferidos para erlenmeyer de 3 litros e tamponados. Foram encaminhados para a autoclave com uma temperatura constante de 90°C, por cerca de 7 minutos, simulando-se um processo de pasteurização. Tirou-se da autoclave e colocou na temperatura ambiente, depois de 24 horas foi observado.

Foram realizadas análises físico-químicas de pH, °Brix e sensorial, como também análises microbiológicas para verificar se as amostras estavam de acordo com os padrões microbiológicos estabelecidos pela Resolução RDC n° 12 de 02 de janeiro de 2001, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Para a determinação de bolores e leveduras e mesófilos foi aplicado o método de plaqueamento em superfície conforme Silva et. al. (2001).

Para as análises físico-químicas foi aplicado o teste de variância (ANOVA), considerando o nível de significância de 5%, e então realizado teste de Tukey para verificar se as amostras estão de acordo com o padrão estabelecido. As diferenças entre as médias foram consideradas estatisticamente significativas quando p-valor foi menor que 0,05.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1ª ETAPA DO TESTE LABORATORIAL

Após 24 horas observou-se, que os ensaios 1 e 2 apresentaram-se visualmente conformes até o final do teste. No ensaio 3 o suco apresentou aparência heterogênea, sendo constatado a separação de fases, identificando a não conformidade do produto. O pH das misturas se manteve dentro dos parâmetros internos para esse tipo de produto.

Godoy et al. (1998) realizaram um estudo

sobre a estabilização do néctar de goiaba com diferentes tipos de gomas. Devido à depreciação da aparência visual do produto proporcionada pela separação de fases, o uso dos hidrocolóides em pequenas proporções manteve a polpa suspensa sem alterar significativamente a qualidade sensorial do produto.

Diante desse primeiro resultado, concentrou-se a atenção à goma e sua função como estabilizante. Outros parâmetros foram observados durante a 2ª etapa do teste.

2ª ETAPA DO TESTE LABORATORIAL

Com as análises microbiológicas foi possível verificar que nenhuma amostra apresentou presença de coliformes a 35°C, coliformes a 45°C e *salmonella sp.*, respeitando os limites estabelecidos pela legislação (BRASIL, 2001). Sendo assim, os resultados indicaram que o tratamento térmico de pasteurização foi eficiente para a conservação do suco durante o armazenamento.

Como também foi realizado a contagem de aeróbios mesófilos, bolores e levedura, indicando que visualmente foi possível verificar que foi inferior a 10^4 UFC.mL⁻¹.

O mesmo resultado foi obtido por Pinheiro (2006), nas análises de suco de maracujá, caju e abacaxi, mostrando que as amostras estavam dentro dos padrões especificados pela legislação sanitária.

Para parâmetros pH e °Brix (Tabela 4) foram avaliados através de análise de variância para determinar se o produto obedece ao padrão de identidade e qualidade da bebida mista. Os resultados estatísticos revelam que em média os sucos produzidos em relação a legislação não apresentaram alteração significativa, mostrando que o pH e °Brix estão dentro dos padrões estabelecidos pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Segundo Miranda et al. (2015) o pH é de extrema importância para a formulação de bebidas,

uma vez que este parâmetro nunca deve ser superior a 4,5, visto que acima deste valor pode favorecer o crescimento do *Clostridium botulinum*.

De acordo com Barboza et al. (2011) o *Clostridium botulinum* é um microrganismo comum no ambiente e no trato intestinal de animais, não se desenvolvendo facilmente no produto alimentício. Ainda o mesmo autor, relata que provoca afecções alimentares, ou seja, a ingestão da toxina pré-formada, produzida pelo microrganismo no alimento, pode causar o desenvolvimento de um quadro neurológico grave, agudo, afebril e não contagioso.

Resultados inferiores a 4,5 foram encontrados por Silva et al. (2005), ao avaliarem as características físico-químicas de diferentes marcas de néctares de manga comercializados na cidade de Fortaleza, com valores de pH variando entre 3,27 e 3,53. Para Franco e Landgraf (2008), alimentos com pH entre 3,2 e 4,5 são considerados ácidos, portanto as amostras de suco do sabor de frutas cítricas e acerola com laranja estão nessa categoria.

Os sólidos solúveis totais apontam a quantidade de substâncias que estão contidos dissolvidos no suco, sendo constituído na sua maioria por açúcares (CHAVES, 2004). As bebidas mistas analisadas (tabela 4), como já mencionadas,

apresentaram dentro dos padrões de qualidade estabelecidos pela legislação, que informa um teor entre 11 e 12 °Brix.

Quando comparados com valores obtidos em estudos, o °Brix apresentou semelhança com os resultados de Matsuura e Rolim (2002), onde em seu trabalho analisando o suco de abacaxi adicionado com diferentes quantidades de suco de acerola obtiveram valores de 11,6 °Brix.

Com isso, mesmo com os parâmetros físico-químicos e microbiológicos da bebida mista estão em conformidade com a norma estabelecidas, todas as amostras testadas apresentaram decantação com menos de 24 horas.

Para o ensaio 3, os resultados não foram satisfatórios nas duas etapas laboratoriais, devido a elevada decantação do concentrado de fruta, observando a baixa estabilidade. Liang et al. (2006) afirma que pode estar relacionada com o mal uso da goma xantana (hidrocolóides) na formulação, obtendo uma menor incorporação da goma com o concentrado. Ainda o mesmo autor, relata que as partículas do concentrado são carregadas negativamente, com a adição dos hidrocolóides com cargas negativas, ocorre um aumento na força de repulsão eletrostática.

Tabela 4
Resultado das análises físico-químicas.

LOTE	Sabor	pH		°Brix	
		Média ± desvio padrão	Valor de p	Média ± desvio padrão	Valor de p
GOMA 20137BN05	Frutas cítricas	3,35 ± 0,015	0,6243	10,87 ± 0,929	0,1017
GOMA 20139BG07	Frutas cítricas	3,26 ± 0,231	0,2720	11,70 ± 0,755	0,5325
GOMA 20139BG07	Acerola + laranja	3,41 ± 0,040	0,3758	11,53 ± 0,057	0,4667

Segundo Lemos (2012) a estabilidade física do concentrado de fruta, pode estar relacionado ao teor da polpa, concentração e composição da mistura dos hidrocolóides. Porillo e Sabio (2009) afirma que a separação de fases deprecia a aparência visual e altera a viscosidade do produto, comprometendo a qualidade sensorial e conseqüentemente a sua competitividade. Com isso, foi necessário a observação do processo industrial de produção do suco, que constatou em 3 dias de análise:

- A não conformidade da data do início do uso da xaropeira, que é o tanque utilizado para o envio de concentrado/aromas para o tanque de formulação;
- O volume de açúcar utilizado na hidratação da goma foi maior do que especificado pelo fabricante;
- A bomba utilizada na xaropeira é do tipo centrífuga, injetando ar dentro da mistura o tempo todo, fato observado pelo preparador, que por muitas vezes não utilizava a mesma;
- O triblender ficava ligado durante todo o processo, também injetando ar por cima do tanque, aumentando a agitação dentro do tanque que já estava com a paleta ligada.

A injeção de ar durante o processo e hidratação de goma, com o volume de açúcar acima do ideal, diminui o potencial de incorporação e estabilização dos sólidos, nesse caso o concentrado. A goma formava bolhas de ar, que suspendiam o concentrado quando adicionado.

Foram produzidos 3000L para frutas cítricas com duas concentrações de goma (0,65% e 0,70%), que apresentaram decantação mais sutil.

A bebida mista tem naturalmente uma decantação de 0,5cm/L de altura num diâmetro de 7cm. Aumentando o teor de goma para 0,65% diminuiu-se 30% desse valor. Antes era utilizado 0,6%. O teor de 0,7% foi desconsiderado por alterar a viscosidade do produto.

Com as falhas identificadas, propôs-se um

novo processo de fabricação da bebida mista:

Principais etapas:

- **Ligar** o pasteurizador, e enxaguar com ácido peracético o sistema;
- **Completar** o tanque de preparo com água até em cima da paleta;
- **Ligar** o agitador;
- **Realizar** a pesagem dos insumos de acordo com a receita;
- **Adicionar** a goma aos poucos, via triblender, com certa quantidade açúcar, até a sucção completa;
- **Hidratar** a goma por 15 minutos;
- **Adicionar** conservantes, com outra quantidade de açúcar;
- **Misturar** o concentrado e turvador pela abertura superior do tanque de formulação;
- **Completar** o volume de açúcar;
- **Deixar** o triblender ligado;
- **Completar** o volume de água;
- **Coletar** amostra para análises físico-químicas, com o Controle de Qualidade;
- **Ajustar** parâmetros, em caso de não conformidade para o produto;
- **Em caso** de produto conforme, seguir a etapa de pasteurização;
- **Desligar** o triblender.

CONCLUSÃO

Os parâmetros físico-químicos analisados para as bebidas mistas encontram-se de acordo com o padrão estabelecido pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.

A bebida formulada manteve uma adequada estabilidade microbiológica durante todo período de análise com também os 180 dias de armazenamento à temperatura ambiente, apontando boas condições sanitárias de processamento, eficiência da pasteurização, como também a efetiva atuação dos aditivos na prevenção do crescimento microbiano.

A partir de testes pôde-se determinar que a injeção de ar durante o processo, diminuiu o potencial de incorporação da goma com o concentrado, levando a decantação do suco acima do permitido pela legislação. Com isso, foi possível aplicar melhorias para produção de bebida mista, como as modificações das qualidades organolépticas, um melhor rendimento e aproveitamento no consumo do suco e conseqüentemente uma expansão dos produtos no mercado consumidor.

Contudo, o monitoramento de todas as etapas do processo de produção do suco, da matéria-prima até o produto acabado, garante a produção de bebida mista de qualidade e grande aceitabilidade no mercado corporativo. Como também, é importante verificar os aditivos que são utilizados nos processos, pois um parâmetro alterado do insumo pode ocorrer a não conformidade do produto.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: Teoria e prática**. 3-Ed. Viçosa, Editora UFV, 2004.
- Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) Sensorial, Rio de Janeiro, n. 23, p. 101-150, mar., 2006.
- BARBOZA, M. M. de. O.; SANTOS, N. F. dos; SOUSA, O. V. de. Surto familiar de botulismo no Estado do Ceará: relato de caso. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**, Ceará, v. 44, n. 3, p. 400-402, maio/jun. 2011.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Legislação. Resolução RDC nº 12, de 02 de janeiro de 2001. Aprova regulamento técnico sobre os padrões microbiológicos de alimentos. Diário Oficial da União, de 10 de janeiro de 2001.
- BORGES, C. D.; MENDONÇA, C. R. B.; ZAMBIAZI, R. C. Conservação de morangos com revestimentos à base de goma xantana e óleo essencial de sálvia. **Bioscience Journal**, v. 29, n. 5, p. 1071–1083, 2013.
- CARMO, Marina Bueno do; TORAL, Natacha; SILVA, Marina Vieira da; SLATER, Betzabeth. Consumo de doces, refrigerantes e bebidas com adição de açúcar entre adolescentes da rede pública de ensino de Piracicaba, São Paulo. São Paulo: **Revista Brasileira de epidemiologia**, vol. 9 n. 1, 2006.
- CHAVES, M. C. V.; GOUVEIA, J. P. G.; ALMEIDA, F. A. C.; LEITE, J. C. A.; SILVA, F. L. H. Caracterização físico-química do suco da acerola. **Revista de biologia e ciências da terra**, v. 4, n. 2, 2004.
- EVANGELISTA, J. **Tecnologia de Alimentos**. Editora Atheneu: São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte, 2ª edição, p. 451-452, 2000.
- FERREIRA, D.; MORABITO, R.; RANGEL, S. Um modelo de otimização inteira mista e heurísticas relax and fix para a programação da produção de fábricas de refrigerantes de pequeno porte. **Production**. vol.18 no.1 São Paulo, 2008.
- FRANCO, M. B. D. G.; LANDGRAF, M. **Microbiologia dos alimentos**. Editora Atheneu: São Paulo, 1ª ed., p. 182, 2008.
- GARCÍA-OCHOA, F.; SANTOS, V.E.; CASAS, J.A.; GÓMEZ, E. Xanthan gum: Production, recovery, and properties. **Biotechnology Advances**, 18:549-579, 2000.
- GODOY, R. C. B.; ANTUNES, P. L.; ZONTA, E. P. Estabilização, de néctar de goiaba (*psidiumguayava* L.) com gomas xantana, carragena e amido ceroso. **Rev. Bras. de Agrociência**, v.2, n. 2, p. 105-110, 1998.
- LEMONS, T. DE O. **Avaliação de blendas de hidrocolóides na estabilização do néctar de caju: aspectos reológicos e sensoriais** [Tese]. Universidade Federal do Ceará, 2012.
- LEVIN, T. **Mercado de suco pronto cresce a dois dígitos**. 2012. Disponível em: <<http://www.meioemensagem.com.br/home/marketing/noticias/2012/07/25/Mercado-de-suco-pronto-cresce-a-dois-digitos.html>>.

Acesso em: 10 dez. 2016.

LIANG, C.; HU, X.; NI, Y.; WU, J.; CHEN, F.; LIAO, X. Effect of hydrocolloids on pulp sediment, white sediment, turbidity and viscosity of reconstituted carrot juice. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 8, p. 1190-1197, 2006.

LUVIELMO, M. DE M.; SCAMPARINI, A. R. P. Goma xantana: produção, recuperação, propriedades e aplicação. **Revista Estudos tecnológicos em Engenharia**, v. 5, n. 1, p. 50-67, 2009.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Normas estabelecidas pelo Regulamento da Lei nº 8.918 de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Aprovado pelo Decreto nº 5.305, de 13 de dezembro de 2004.

MARCHI, R. **Desenvolvimento de uma bebida a base de maracujá (Passiflora edulis Sims. F. flavicarpa Deg.) com propriedades de reposição hidrolítica** [dissertação]. Araraquara: Universidade Estadual Paulista; 2001.

MATSUURA, F. C. A. U., ROLIM, R. B.. Avaliação da adição de suco de acerola em Suco de abacaxi visando à Produção de um "blend" com Alto Teor de vitamina C. **Revista Brasileira Fruticultura Jaboticabal**, v. 24, n. 1, p. 138-141, abr. 2002.

MATSUURA, F. C. A. U.; FOLEGATTI, M. L. S.; CARDOSO, R. L.; FERREIRA, D. C. Sensory acceptance of mixed néctar of papaya, passion fruit and acerola. **Scientia Agricola**, v. 61, n. 6, p. 604-608, 2004.

MIRANDA, D. S. A.; PESSOA, T; FIGUÉREDO, M. F.; GURJÃO, F. F.; PINHEIRO, R. M. M.; MARTINS, A. G. L. A. Elaboração e caracterização de néctar de abacaxi pérola adoçado com glucose de milho. **Revista Agropecuária Técnica**, v. 36, n.1, 2015.

MONTEIRO, S. Fruta para beber. Fruta e Derivados – Publicação Trimestral do **IBRAF**. São Paulo: n. 1, Ed. 1, p.28-31, abril 2006.

NAVARRETE, R.C.; SEHEULT, J.M.; COFFEY, M.D. New Biopolymer for drilling, drill-in, completions, spacer, and coil-tubing fluid, Part II. In: International Symposium on Oilfield Chemistry SPE 64982, Houston, 2001. Anais... Houston, p. 1-15, 2001.

NOGUEIRA, F. de A. M.; SICHIERI, R. Associação

entre consumo de refrigerantes, sucos e leite, com o índice de massa corporal em escolares da rede pública de Niterói, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: **Caderno de Saúde Pública**, v. 25, n. 12, p. 2715-2724 2009.

NUSSINOVITCH, A. Hydrocolloid application – Gum technology in the food and other industries. Londres, **Blackie Academic e Professional**, p. 155-169, 1997.

PINHEIRO, A. M.; FERNANDES, A. G.; FAI, A. E. C.; PRADO, G. M.; SOUSA, P. H. M.; MAIA, G. A. Avaliação química, físico-química e microbiológica de sucos de frutas integrais: abacaxi, caju e maracujá. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, Campinas, 2006.

PIRILLO, C.P.; SABIO, R.P. Mercado de sucos/néctares de frutas. **Revista HortifrutiBrasil**, n.81, p.10-11, 2009.

RANGEL, M. S.; FERREIRA, D. **Um Modelo de Dimensionamento de Lotes para uma fábrica de refrigerantes**. TEMA - Tendências em Matemática Aplicada e Computacional, v. 4, n. 2, p. 237-246, 2003.

REINOLD, M. R. **Tendências do mercado mundial de bebidas . 2003**. Disponível em: <<http://www.engarrafadormoderno.com.br/arquivo/104dr.pdf>>. Acesso em: 22 dez. 2016.

SANTOS, M. S. dos. **Cervejas e refrigerantes**. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <<http://w.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 12 dez. 2016.

SILVA, F. V. G. **Bebidas à base de água de coco e suco de maracujá: processamento e estabilidade** [Dissertação] Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2006.

SILVA, N.; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos**. São Paulo: Varela. 2ª ed. p. 26-28, 2001.

SILVA, R. A.; OLIVEIRA, A. B.; FELIPE, E. M. F.; NERES, F. P. T. J.; MAIA, G. A.; COSTA, J. M. C. Avaliação físico-química e sensorial de néctares de manga de diferentes marcas comercializadas em Fortaleza/CE. **Publ. UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng.**, v. 11 n. 3, p. 21-26, 2005.

Obtenção de Isopropilideno Glicerol por Rotas Sintéticas Clássica e Biocatalítica

Isopropylidene Glycerol Obtention by Classical Synthetic and Biocatalytic Routes

Marcos Paulo Vasconcelos Gonçalves¹; Arkellau Kenned Silva Moura¹; Romézio Alves Carvalho da Silva²; Fábio Batista da Costa¹; Iolanda Souza do Carmo¹; Sidney Gonçalo de Lima¹; José Arimatéia Dantas Lopes¹; Antônia Maria das Graças Lopes Citó^{1*}

¹Universidade Federal do Piauí, Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Teresina, Piauí, Brasil.

²Instituto Federal do Piauí, Campus Piripiri, Piripiri, Piauí, Brasil.

*e-mail: gracacito@gmail.com

Submetido em 24/01/2017; Versão revisada em 05/05/2017; Aceito em 08/05/2017

Resumo

A partir do D-manitol obtém-se o 1,2-O-isopropilideno glicerol, uma importante molécula quiral que pode ser utilizada como “*building block*” na síntese de uma grande variedade de substâncias. Para que essa conversão ocorra, é necessária uma etapa de redução do aldeído intermediário obtido. O objetivo deste trabalho foi realizar a síntese de isopropilideno glicerol a partir de D-manitol, com a redução do intermediário acetonídeo 2,3-isopropilideno gliceraldeído (R-gliceraldeído) a isopropilideno glicerol, utilizando a atividade catalítica das enzimas presentes no rizoma da macaxeira (*Manihot dulcis*) e estabelecer uma comparação com a redução clássica com boroidreto de sódio. A biorredução apresentou um rendimento inferior ao da redução química, no entanto, a reação é limpa, dispensa etapas morosas de purificação e emprega materiais de baixo custo sem a necessidade do isolamento enzimático.

Palavras-Chave: D-manitol, isopropilideno glicerol, síntese.

Abstract

From D-mannitol, one can obtain 1,2-O-isopropylidene glycerol, an important chiral ligand and building block widely used in chiral synthesis of a broad variety of optically active substances. This conversion can be reached through the aldehyde intermediate reduction. The aim of present work is to synthesize isopropylidene glycerol starting from D-mannitol by reduction of the acetonide intermediate 2,3-isopropylidene glyceraldehyde to isopropylidene glycerol, resorting to the catalytic activity of the enzymes present in *Manihot dulcis* rhizomes and compare with the traditional sodium borohydride reduction. The bioreduction assay showed a inferior yield compared to chemical reduction. However, the reaction is clean, dispenses lengthy purification steps, and employs low cost materials without the need to enzymatic isolation.

Key words: D-mannitol, isopropylidene glycerol, synthesis.

INTRODUÇÃO

O *D*-manitol é um poliol de baixo peso molecular ($C_6H_{14}O_6$) que apresenta diversas aplicações, dentre as quais se destaca como excipiente farmacêutico em formulações sólidas (KAIALY, KHAN e MAWLUD, 2016), além de ter se mostrado como sequestrador eficaz de radicais livres (ZHANG et al., 2016; PATEL e WILLIAMSON, 2016). Em síntese orgânica, o atrativo ao uso desta matéria-prima é devido aos seguintes aspectos: disponibilidades em grandes quantidades, baixos custos, matéria-prima proveniente de fontes renováveis e ecologicamente adequadas. Quimicamente, o *D*-manitol possui eixo de simetria C-2 e 4 centros estereogênicos, tornando-o, um excelente material de partida para a construção de pequenos blocos quirais (*small chiral building blocks*). Dentre os álcoois quirais enantiomericamente puros, (R) ou (S) obtidos a partir do *D*-manitol, tem-se o isopropilideno glicerol (I), um cetol cíclico de cinco membros hidroxilado obtido da acetalização de acetona e *D*-manitol (OLIVEIRA et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2009).

O 1,2-*O*-isopropilideno glicerol (ou simplesmente Isopropilideno glicerol) é um importante intermediário quiral e serve como “*building block*” largamente utilizado na síntese quiral de uma grande variedade de substâncias, tais como: glicerofosfolípídeos, β -bloqueadores (MOLINARI et al., 2005), AZT e outros inibidores de HIV (DUELHOLM et al., 1992; GHOSH et al., 1991), leucotrieno – B4 (ORTURNO et al., 1992; MERRER et al., 1989), prostaglandinas (JHONSON et al., 1982), fungicidas (KONOSU et al., 1991), antibióticos (SCHIMIDT et al., 1992), inseticidas (KRIEF et al., 1988; KRIEF et al., 1989), estagonolídeo G (KUMAR et al., 2011), tamiflu (KO, KEUM e KO, 2010), leiocarpina A e ácido galantínico (NAGAIAH et al., 2009). Junior et al., (2012) utilizaram o 1,2-*O*-isopropilideno glicerol para produção catalisada por lipase de equivalentes

sintéticos a partir do resíduo de ácidos graxos do processo de refino de óleo de Palma. Ganesh et al., 2016, utilizaram 1,2-isopropilideno gliceraldeído como um bloco de construção na síntese do 5-*O*-feruloyl-2-deoxy-*D*-ribono- γ -lactone, encontrado em plantas utilizadas como agentes anti-inflamatório, antitumoral e analgésico. Segundo Molinari et al., (2005), a obtenção de isopropilideno glicerol enantiomericamente puro pode ser feita através de enzimas microbianas que promovem a hidrólise enantiosseletiva de diferentes ésteres do isopropilideno glicerol racêmicos, usando cepas de *Streptomyces* que comprovaram tal atividade por ensaios de biotransformação, antes observados em outros microrganismos (*Rhodococcus erythropolis*, espécies de *Bacillus*).

A cada ano, cresce o interesse pelas biocatálises. Entre as vantagens deste tipo de reação, encontram-se a possibilidade de formação de produtos com elevada regio, quimio e estereosseletividade, a utilização de meios aquosos e orgânicos, biodegradabilidade e a ausência da necessidade de proteção de alguns grupos funcionais (COSTA et al., 2015). A união destes fatores faz da biocatálise uma alternativa sintética viável e em harmonia com os princípios da química verde. Há muitos anos, utilizam-se os catalisadores biológicos, mas a compreensão do funcionamento das reações biológicas veio apenas com o avanço da biologia molecular e da enzimologia que permitiram o uso de enzimas isoladas, normalmente obtidas comercialmente, micro-organismos (marinhos e terrestres) e células animais ou vegetais (ROSSET, 2011). A biocatálise é hoje um dos campos mais promissores dentro das novas tecnologias para síntese de compostos de alto valor agregado, principalmente, na obtenção de moléculas de interesse biológico, tais como drogas, cosméticos e produtos agrícolas (ASSUNÇÃO, LEMOS e MONTE, 2009). Muitas reações foram introduzidas e aperfeiçoadas para a síntese de moléculas quirais de interesse farmacológico

(SHARMA et al., 2005) e substâncias químicas industriais (LIU, WEIS e GLEIDER, 2004).

As enzimas, embora sejam catalisadores extremamente eficientes, são substâncias químicas suscetíveis à inativação causada por vários fatores, tais como: temperatura, solvente e pH. Logo, um mecanismo de proteção é essencial para que seu potencial catalítico se mantenha (ASSUNÇÃO, LEMOS e MONTE, 2009). Novas técnicas de biologia molecular, metodologias de seleção de biocatalisadores e novas abordagens de pesquisa foram desenvolvidas a fim de se obter catalisadores com suas especificidades melhoradas bem como a exploração da biodiversidade (CONTI, RODRIGUES e MORAN, 2001). Com as novas tecnologias que estão sendo desenvolvidas, enzimas mais compatíveis com solventes orgânicos e altas temperaturas estão se tornando cada vez mais disponíveis, o que certamente levará as indústrias a utilizarem a biocatálise como uma alternativa técnica e economicamente viável para a síntese assimétrica (SILVA, 2012).

O objetivo deste trabalho foi a realização da síntese de isopropilideno glicerol a partir de D-manitol, com a redução do intermediário acetonídeo 2,3-isopropilideno gliceraldeído (R-gliceraldeído) a isopropilideno glicerol, utilizando a atividade catalítica das enzimas presentes em rizomas da macaxeira (*Manihot dulcis*).

MATERIAIS E MÉTODOS

Procedimentos Gerais

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. A cromatografia em camada delgada comparativa (CCDC) foi realizada com a utilização de cromatoplasmas (*Whatman*) eluídas com $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (95:5) ou (9:1), Hex/AcOEt (8:2). As placas foram reveladas em UV 254 nm e 366 nm, vapores de iodo, nebulizadas com solução de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ e/ou 2,4-dinitrofenilhidrazina. A reação

de proteção do D-manitol foi realizada segundo (CITÓ, 1994; CITÓ et al., 2009; KOHAN, 1974), com posterior clivagem oxidativa seguida de redução em uma reação enzimática com *M. dulcis* (MACHADO et al., 2006). O Ponto de Fusão foi determinado em um aparelho MQAPF da Microquímica utilizando lamínulas da Perfecta de 2 x 2 cm, com taxa de aquecimento de 1°C min^{-1} .

Síntese de 1,2:5,6-di-O-isopropilideno-D-manitol

A uma solução de cloreto de zinco (67,39 g; 0,495 mol) em 500 mL de acetona, adicionou-se D-Manitol (50 g; 0,275 mol), deixando-a sob agitação constante, a 0°C por 30min e à temperatura ambiente durante 2h. Em seguida, adicionou-se 250 mL de clorofórmio e 250 mL de solução saturada de NaCl. A fase aquosa foi extraída com clorofórmio (3 x 150 mL) e a fase orgânica foi lavada com solução de hidróxido de amônia 5% (2 x 500 mL) e tratada com sulfato de sódio anidro. O solvente foi evaporado a vácuo e ao resíduo foi adicionado éter de petróleo. A mistura foi aquecida até ebulição durante 30min. O D-manitol que não reagiu permaneceu insolúvel no éter de petróleo e foi removido por filtração a quente. Com o resfriamento do éter de petróleo, houve cristalização e, após filtração, obteve-se o produto cristalino (+)-1,2:5,6-di-O-isopropilideno-D-manitol com 65% de rendimento. A CCDC (eluente $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1) foi revelada em solução de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. RMN de ^1H (80 MHz, CDCl_3): 1,36, 1,42 (2s, 12H, 2(2 CH_3 gem)), 2,7 (2s, 1H, 2OH), 3,75 (t, J = 6,2 Hz, 2H, C_3 e C_4), 4,22 – 3,98 (m, 6H, C-1, C-2, C-5, C-6) ppm; RMN de ^{13}C (25,2 MHz, CDCl_3): 109,23 (C-quaternário), 71,5 (C-3, C-4), 76,58 (C-2, C-5), 66,94 (C-1 e C-6), 26,85 e 25,92 (CH_3 gem) ppm; EM *m/z*: 247 (18%), 189 (10%), 131 (7%), 101 (100%), 73 (10%), 59 (36%), 43 (54%).

Síntese de 2,3-isopropilideno gliceraldeído (R-gliceraldeído)

A uma suspensão de D-manitol protegido (1 g, 3,76 mol) em uma solução aquosa de NaHCO₃ (5%, 10 mL) sob agitação constante a 0 °C, durante 30min, adicionou-se 3 mL de uma solução de NaIO₄ (1 g, 4,58 mol), gota a gota, mantendo-a em agitação por 1h à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado 33,4 mL de etanol para precipitar o iodato de sódio, removido do meio reacional por filtração. Após filtração, obteve-se o *R*-gliceraldeído utilizado sem purificação prévia na etapa seguinte. A CCDC (eluente CH₂Cl₂/MeOH 95:5) foi revelada em solução de Ce(SO₄)₂ ou 2,4-dinitrofenilhidrazina.

Síntese de (2S)-(+)-1,2-O-isopropilideno glicerol (Redução Química)

2,3-O-isopropilideno-D-gliceraldeído foi resfriado a 0 °C, tratado com NaBH₄ (0,85 g, 22,52 mmol) e mantido sob agitação por 2h. A mistura reacional foi filtrada e, em seguida, adicionou-se 200 mL de clorofórmio e ácido acético, a 0 °C, sob agitação, até pH 8. Após 10min, a mistura foi extraída com 6 x 200 mL de clorofórmio. Os extratos reunidos foram tratados com sulfato de sódio, o solvente foi evaporado à pressão reduzida e o produto bruto foi destilado em aparelhagem Kugelrohr, obtendo-se um óleo amarelo claro com 85% de rendimento. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) d: 4,40 - 3,55 (m, 5H), 2,80 (sl, 1H, troca com D₂O, OH), 1,45 e 1,39 (2s, 6H, 2CH₃ gem) ppm; RMN de ¹³C (75,5 MHz, CDCl₃) d: 108,9 (C-quaternário), 76,7 (C-2), 66,8 (C-1), 63,1 (C-3), 27,3 e 26,9 (2 CH₃ gem) ppm; EM *m/z*: [M - H]⁺: 131 (-1,1%), [M⁺ - CH₃]: 117 (53%), 101 (45%), 61 (32%), 59 (38%), 57 (53%), 43 (100%).

Biorredução de benzaldeído (Reação utilizada como modelo)

Em um erlenmeyer de 250 mL, dissolveu-se benzaldeído (0,2164 g, 0,002 mol) em 5 mL de

álcool etílico. Em seguida, adicionou-se 70 mL de água destilada e 20 g de *M. dulcis* (MACHADO et al., 2006) em cubos (de aproximadamente 1 cm de lado) sem casca, deixando-os sob agitação constante em agitador orbital (80 rpm) por 48h, à temperatura ambiente. Em seguida, a mistura reacional foi extraída com 4 x 30 mL de acetato de etila, seguida da adição de sulfato de sódio anidro para a eliminação de água e eliminação do solvente em um evaporador rotativo. Obteve-se o álcool benzílico com rendimento quase quantitativo. A CCDC eluída em Hex/AcOEt (8:2) foi revelada em UV 254 nm e com vapores de iodo evidenciando o produto da reação.

Síntese de (2S)-(+)-1,2-O-isopropilideno glicerol (Biorredução)

O filtrado (40 mL), contendo *R*-gliceraldeído, foi submetido à reação de biorredução, adicionando-se 10 g de *Manihot dulcis* (MACHADO et al., 2006) em cubos (de aproximadamente 1 cm de lado), sem casca e 50 mL de água destilada. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante em um agitador orbital (80 rpm) por 48h, à temperatura ambiente. Em seguida, a mistura reacional foi extraída com 4 x 30 mL de acetato de etila, seguida da adição de sulfato de sódio anidro para a eliminação de água e concentração em um evaporador rotativo, para a obtenção do (2S)-(+)-1,2-O-isopropilideno glicerol, com 40% de rendimento. A CCDC eluída em CH₂Cl₂/CH₃OH (95:5) foi revelada em UV 254 nm e 366 nm e vapor de iodo, evidenciou-se a obtenção do produto. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) d: 4,40 - 3,55 (m, 5H), 2,80 (sl, 1H, troca com D₂O, OH), 1,45 e 1,39 (2s, 6H, 2CH₃ gem) ppm; RMN de ¹³C (75,5 MHz, CDCl₃) d: 108,9 (C-quaternário), 76,7 (C-2), 66,8 (C-1), 63,1 (C-3), 27,3 e 26,9 (2 CH₃ gem) ppm; EM *m/z*: [M - H]⁺: 131 (-1,1%), [M⁺ - CH₃]: 117 (53%), 101 (45%), 61 (32%), 59 (38%), 57 (53%), 43 (100%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Rota de síntese mostrada no esquema retrosintético (Esquema 1) a partir de D-manitol é amplamente descrita na literatura (BAER, 1952; CITÓ, 1994; CITÓ et al., 2009). Para aumentar o

rendimento de isopropilideno glicerol, variações nas condições reacionais como a utilização de CaC_2 como agente dessecante, destilação azeotrópica, catalisadores como peroxiácidos, o uso de ácidos de Lewis como AlCl_3 , ZnCl_2 , dentre outros podem ser alternativas (OLIVEIRA et al., 2008).

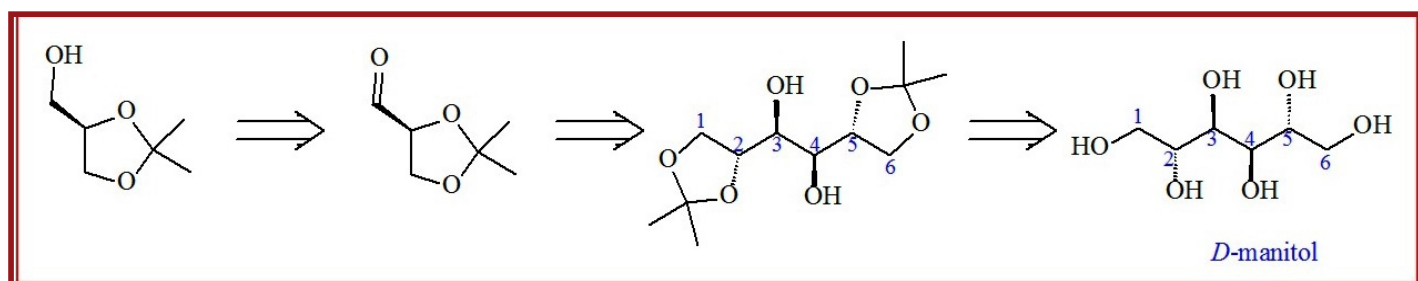


Figura 1 - Esquema de retrosíntese do álcool cetálico (I) a partir de D-manitol

A obtenção de isopropilideno glicerol a partir de D-manitol ocorre com a proteção e formação de dois acetonídeos: (a) o primeiro, (+) 1,2:5,6-di-O-isopropilideno-D-manitol que sofre (b) clivagem oxidativa com NaIO_4 ou $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ formando o segundo acetonídeo, um aldeído intermediário, o 2,3-isopropilideno gliceraldeído (*R*-gliceraldeído). Para a conversão de *R*-gliceraldeído a isopropilideno glicerol, realiza-se uma (c) reação de

redução com boroidreto de sódio como mostrado na Figura 2 (CITÓ, 1994; CITÓ et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2008). A escolha de boroidreto de sódio ao invés de hidreto de lítio e alumínio como redutor químico foi realizada porque os rendimentos em ambas as reações são praticamente os mesmos (Tabela 1) e a redução com boroidreto de sódio não requer condições anidras, o que normalmente requer cuidados experimentais adicionais.

Tabela 1
Rendimentos de reações de redução química

REDUTOR	SUBSTRATO	RENDIMENTO	REFERÊNCIA
NaBH_4	<i>Isopropilideno glicerol</i>	85%	CITÓ et al., 2009
NaBH_4	<i>Isopropilideno treitol</i>	65%	CITÓ, 1994
LiAlH_4	<i>Isopropilideno treitol</i>	68%	CITÓ, 1994

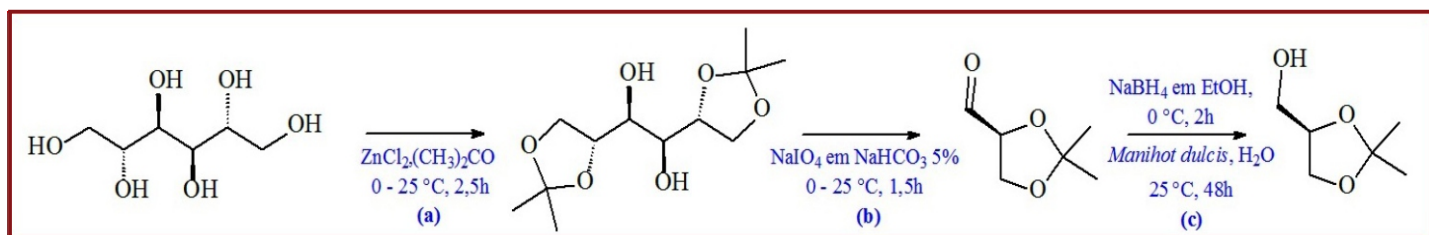


Figura 2 - Síntese de Isopropilideno Glicerol

Na primeira etapa da síntese, que foi a obtenção de (+)1,2:4,6-di-O-isopropilideno-D-manitol (II), obteve-se o produto cristalino com 55% de rendimento, um sólido branco e leve, com o ponto de fusão de 119 °C, cujo valor da literatura está na faixa de 117 a 119 °C (CITÓ, 1994; KOHAN, 1974). A obtenção do produto foi confirmada também por cromatografia em camada delgada comparativa (CCDC); por espectrometria de massas, em que foi observado o íon $[M-15]^+ = 247$ Da, indicando fórmula molecular $C_{12}H_{22}O_6$ e dados espectroscópicos de RMN de 1H e de ^{13}C , em que os simpletos em 1,36 ppm e 1,42 ppm são relativos aos 12 hidrogênios das metilas geminais do diacetoneo obtido após a reação e o sinal em 109,23 ppm é relativo aos dois átomos de carbono dioxigenados do diacetoneo, dados concordantes com os obtidos por Citó et al., 2009 e Oliveira et al., 2008.

Na segunda etapa da síntese, a reação foi bem sucedida até a formação do aldeído intermediário (III). A formação do produto foi confirmada pela coloração laranja da mancha quando se realizou CCDC, utilizando-se 2,4-dinitrofenilhidrazina para revelação das placas, um reagente típico para a identificação de aldeídos e cetonas (Teste de Brady). Optou-se por utilizar o aldeído obtido sem purificação prévia na etapa de redução, essa escolha decorre da natureza instável dos aldeídos (BOUMYA et al., 2017).

A etapa seguinte, a biorredução enzimática com macaxeira (*Manihot dulcis*) (MACHADO et al., 2006) ocorreu, deixando-se a mistura reacional durante 48 horas. O produto obtido foi confirmado por CCDC, observando-se R_f das manchas. Inicialmente, foi realizada empregando benzaldeído como modelo e observado o sucesso da reação. A redução foi realizada com o substrato obtendo-se (2S)-(+)-1,2-O-isopropilideno glicerol com 40% de rendimento (calculado a partir do diacetoneo). O espectro de massas do produto apresenta um íon com m/z 131 Da, correspondente à massa molecular do produto subtraída de uma unidade $[M-$

$H]^+$, um íon com m/z 117 Da, indicando a perda de uma metila $[M-15]^+$ e o íon com m/z 101 Da, relativo à perda de CH_2OH $[M-31]^+$, esses fragmentos indicam fórmula molecular $C_6H_{12}O_3$, concordante com o esperado para o produto. Todos os dados obtidos se encontram em acordo com os apresentados por Citó et al., 2009 e Oliveira et al., 2008.

Embora a reação tenha apresentado rendimentos inferiores aos normalmente obtidos em reduções químicas, as condições reacionais podem ser adequadas de modo a otimizar o rendimento da reação e, além disso, a reação é limpa, enantiosseletiva, dispensa etapas morosas de purificação e emprega materiais de baixo custo sem a necessidade do isolamento enzimático.

É interessante destacar que algumas enzimas, para exercerem sua atividade catalítica, exigem a presença de outros grupos além de seus resíduos de aminoácidos, os chamados cofatores. Estes, por seu alto custo, podem constituir um fator limitante, tornando as reações de biocatálise, nesses casos, menos atrativas do ponto de vista econômico. Vale ressaltar, porém, que a grande vantagem no uso de sistemas vegetais intactos, nesse caso, cubos do rizoma da macaxeira, deve-se à dispensa da utilização de cofatores (necessários no caso de uso de enzimas imobilizadas ou cultivo de células), pois a planta naturalmente incorpora esta exigência (ZHAO e VAN DER DONK, 2003; MACHADO et al., 2008).

CONCLUSÃO

A obtenção do álcool quiral, isopropilideno glicerol, comparando a última etapa da síntese, reações de reduções clássicas com $NaBH_4$, $LiAlH_4$ e biorredução com *Manihot dulcis* é de grande relevância para a tendência atual de utilização de reações não poluentes e o processo se torna mais viável pela utilização de matéria-prima regional. O pouco tempo, o baixo custo e a fácil operação do sistema de reação, tornam o uso de plantas e seus

derivados, sobretudo no uso de partes vegetais integras, uma alternativa extremamente acessível e econômica.

REFERÊNCIAS

- ASSUNÇÃO, J. C. C.; LEMOS, T. L. G.; MONTE, F. J. Q. Bioacetilação de álcoois catalisada por *Saccharum officinarum*. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1549-1552, 2009.
- BAER, E. L-(+)- Glycerophosphoric Acid, **Biochem. Prepn.**, v. 2, p. 31, 1952.
- BOUMYA, W. et al. Electrochemical study of 2, 4-dinitrophenylhydrazine as derivatization reagent and aldehydes at carbon glassy electrode. **Electroanalysis**, 2017.
- CITÓ, A. M. G. L. **Rotas sintéticas exploratórias a partir do ácido L-(+)-tartárico e D-manitol**. 1994. 125 p. Tese de Doutorado. Instituto de Química da Unicamp, São Paulo, 1994.
- CITÓ, A. M. G. L. et al. Síntese de regioisômeros quirais a partir de D-manitol: obtenção de uma mistura de álcoois acetilênicos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 9, p. 2355-2359, 2009.
- CORDELL, G. A. et al. Vegetables as Chemical Reagents. **J. Nat. Prod.**, v. 70, n. 3, p. 478-492, 2007.
- COSTA, C. Z.; ALBUQUERQUE, M. C. C.; BRUM, M. C.; CASTRO, A. M. Degradação microbiológica e enzimática de polímeros: uma revisão. **Quim. Nova**, v. 38, n. 2, p. 259-267, 2015.
- DE OLIVEIRA, P. S. M.; FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. V. N. de. D-Mannitol in Organic Synthesis. **Quim. Nova**, v. 32, n. 2, p. 441-452, 2009.
- DUELHOLM, K. L.; PEDERSEN, E. B. Dideoxyfuranoses in Convergent Synthesis of 2', 3'-Dideoxy Nucleosides, **Synthesis**, p. 1-15, 1992.
- GANESH, K. R. et al. First stereoselective synthesis of 5-O-feruloyl-2-deoxy-d-ribo- γ -lactone. **Tetrahedron Lett.**, v. 57, n. 42, p. 4734-4736, 2016.
- GHOSH, A. K.; MCKEE, S. P.; THOMPSON, W. J. Stereocontrolled Synthesis of HIV – 1 Protease Inhibitors with C₂ – axis of Symetry. **Tetrahedron Lett.**, v. 32, p. 5729-5732, 1991.
- I. JUNIOR, I. et al. Fatty acids residue from palm oil refining process as feedstock for lipase catalyzed monoacylglycerol production under batch and continuous flow conditions. **J. Mol. Catal. B: Enzym.**, [s.l.], v. 77, p.53-58, 2012.
- JHONSON, F.; PAUL, K.G.; FAVARA, D.; CIABATTI, R.; GUZZI, M. Prostaglandins .2. Synthesis of Prostaglandin F_{2a} in Optically Active Form from Chiral Precursors, **J. Am Chem. Soc.**, v. 104, p. 2190-2198, 1982.
- KAIALY, W.; KHAN, U.; MAWLUD, S. Influence of mannitol concentration on the physicochemical, mechanical and pharmaceutical properties of lyophilised mannitol. **Int. J. Pharm.**, v. 510, n. 1, p. 73 –85, 2016.
- KO, J. S.; KEUM, J. E.; KO, S. Y. A synthesis of oseltamivir (Tamiflu) starting from d-mannitol. **J. Org. Chem.**, v. 75, n. 20, p. 7006-7009, 2010.
- KOHAN, G.; JUST, G. A Simplified Sythesis of 1,2:5,6-di-O-isopropylidene-D-Mannitol; **Synthesis**, p. 192-193, 1974.
- KONOSU, T.; OIDA, S. Enantiocontrolled Synthesis of the Antyfungal b-Lactam(2R, 5S)-2-(Hidroxymethyl) Clavam. **Chem. Pharm. Bull.**, v. 39, p. 2112-2215, 1991.
- KRIEF, A.; DUMONT, W. From Tartaric Acid to the most Biologically Active Inseticides. **Tetrahedron Lett.**, v. 29, p. 1083-1084, 1988.
- KRIEF, A.; DUMONT, W.; PASSAU, P.; LECOMTE, Ph. Stereoselective Synthesis of methyl (1R) trans- and (1R) cis-Hemicaronaldeides from natural tartaric acid: aollethrin and deltamethrin insecticides. **Tetrahedron**, v. 45, p. 3039-3052, 1989.
- KUMAR, C. N. S. S. P. et al. Stereoselective synthesis of stagonolide G from D-mannitol. **Synthesis**, v. 2011, n. 03, p. 451-458, 2011.
- LACERDA Jr, V. Pentacloroeto de Nióbio como ácido de Lewis em síntese orgânica. Tese de Doutorado, Ribeirão Preto: USP, 2004.
- LIU, Z.; WEIS, R.; GLEIDER, A. Enzymes from

- higher eukaryotes for industrial biocatalysis. **Food Technol. Biotechnol.**, v. 42, p. 237-249, 2004.
- MACHADO, L.L.; SOUZA J.S.N.; MATTOS, M.C.; SAKATA, S.K.; CORDELL, G.A LEMOS, T.L.G. Bioreduction of aldehydes and ketones using *Manihot* species. **Phytochemistry**, v. 67, p. 1637-1643, 2006.
- MACHADO, L.L. et al. Immobilized *Manihot esculenta* preparation as a novel biocatalyst in the enantioselective acetylation of racemic alcohols. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 19, n. 12, p. 1419-1424, 2008.
- MERRER, Y.L.; PELLETIER, C.G.; LANGUIN, D.M.; MESTRE, F.; DMREAU, A.; DEPEZAY, J.C. Total Synthesis of Leucotriene B₄ [(+)-LTB₄] and Homo-LTB₄ from *D*-Mannitol, **J. Org. Chem.**, v. 54, p. 2409-2416, 1989.
- MOLINARI, F.; ROMANO, D.; GANDOLFI, R.; KROPPESTEDT, R. M.; MARINELLI, F. Newly isolated *Streptomyces* spp. as enantioselective biocatalysts: hydrolysis of 1,2-*O*-isopropylidene glycerol racemic esters. **J. Appl. Microbiol.**, v.99, p.960-967, 2005.
- NAGAIHAH, K. et al. Stereoselective Total Syntheses of Leiocarpin A and (-)-Galantinic Acid Starting from *d*-Mannitol. **Synthesis**, v. 2009, n. 08, p. 1386-1392, 2009.
- OLIVEIRA, P. S. M. et al. Síntese de Aminoálcoois Derivados do *D*-Manitol. **Quim. Nova**, vol. 31, n.4, 776-780 p, 2008.
- ORTURNO, I.F.; GUILERM, D.; LINSTRUMELLE, G. Stereocontrolled Total Synthesis of Leucotriene B₄. **J. Org. Chem.**, v. 57, p. 651-654, 1992.
- PATEL, T. K.; WILLIAMSON, J. D. Mannitol in Plants, Fungi, and Plant–Fungal Interactions. **Trends Plant Sci.**, v. 21, n. 6, p. 486-497, 2016.
- ROSSET, I. G. **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação**. 2011. 152 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- SCHIMIDT, M.; STABLER, F.; LIEBERKNECHT, A. Stereoselective Synthesis of the Antibiotics (+) Neojamycin and (-) HON (RI–331). **Synthesis**, v. 5, p. 482-486, 1992.
- SHARMA, S. K.; HUSAIN, M.; KUMAR, R.; SAMUELSON, L. A.; KUMAR, J.; WATTERSON, A. C. Biocatalytic routes toward pharmaceutically important precursors and novel polymeric systems. **Pure Appl. Chem.**, v. 77, p. 209-226, 2005.
- SILVA, F. F. M. da. **Processos biocatalíticos utilizando a casca da laranja da terra (*Citrus aurantium* L)**. 2012. 140 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- ZHAO, Huimin; VAN DER DONK, Wilfred A. Regeneration of cofactors for use in biocatalysis. **Current opinion in biotechnology**, v. 14, n. 6, p. 583-589, 2003.
- ZHANG, X. et al. Reduction of nitrous oxide emissions from partial nitrification process by using innovative carbon source (mannitol). **Bioresour. Technol.**, v. 218, p. 789-795, 2016.

Influência da incorporação do sebo bovino ao óleo de soja nas propriedades de ponto de entupimento à frio do biodiesel

The effect of the increasing addition of bovine fat to soya oil on the cold filter plugging point of biodiesel samples produced from blends

Talitha Jesus Carmo Sousa¹, Isabel Matos Fraga^{1*}, Danilo Morais Itokagi¹,
Demétrio de Abreu Sousa¹, Cláudia Roberta Gonçalves¹, Marli de Amorim Silva¹,
Mikaelly Lemes de Souza¹, Paulina Pedraça¹

¹ Instituto Federal de Educação, ciência e Tecnologia de Matos Grosso-Campus Cáceres
Cáceres-MT, Brasil

*isabel.fraga@cas.ifmt.edu.br

Resumo

O biodiesel obtido a partir da utilização do sebo bovino apresenta uma grande limitação em suas propriedades de ponto de entupimento à frio (PEFF). A fim de contornar essa limitação, o presente estudo utilizou blendas de sebo bovino e óleo de soja para avaliar a influência da incorporação do sebo ao óleo de soja nas propriedades PEFF do biodiesel obtido. As blendas foram produzidas nas proporções de sebo/soja de 30/70%; 50/50% e 70/30%, respectivamente. As condições de tempo, temperatura e proporção, sebo/soja, foram pré-definidas em um planejamento fatorial 2³. Foram realizados 11 experimentos, e todos os biodieseis obtidos foram caracterizados quanto a seu PEFF e apresentaram um PEFF de 5°C. Os resultados mostram que o tempo reacional, a temperatura e o aumento da incorporação, não alteraram o PEFF dos combustíveis obtidos e que a utilização do sebo na forma de blendas melhoram as propriedades à frio, do produto obtido.

Palavras chaves: Biodiesel, Sebo bovino, PEFF.

Abstract

The biodiesel obtained from the use of beef tallow has a great limitation in its properties of cold filter plugging point (CFPP). In order to overcome this limitation, the present study used blends of beef tallow and soybean oil to evaluate the influence of the incorporation of tallow to soybean oil on the CFPP properties of the biodiesel obtained. The blends were produced in the ratio of tallow / soybean to 30/70%; 50/50% and 70/30%, respectively. The conditions of time, temperature and proportion, tallow / soybean, were pre-defined in a factorial design 2³. Eleven experiments were carried out, and all the biodiesel obtained were characterized for their CFPP and presented a CFPP of 5°C. The results show that the reaction time, the temperature and the increase of the incorporation did not alter the CFPP of the obtained fuels and that the use of tallow in the form of blends improves the cold properties of the product obtained.

Key Words: Biodiesel, Beef tallow, CFPP.

INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios enfrentado pelo setor econômico é enriquecer sem poluir, desenvolver suas atividades lucrativas sem prejudicar ou comprometer o meio ambiente. Neste cenário, ganha notoriedade a utilização de biomassas para produção de energia, se destacando a produção de biodiesel, por atender sobretudo melhores condições de produção e diminuição dos impactos ambientais gerados pela utilização de combustíveis fósseis.

O biodiesel surgiu como uma alternativa para a substituição ao óleo diesel, contribuindo para minimizar a dependência das importações do petróleo, como também para a redução da poluição ambiental, através da diminuição das emissões de gases poluentes. Esta fonte renovável de energia vem sendo amplamente pesquisada em diversos países (GERIS et al., 2007).

O biodiesel é definido como um combustível de origem vegetal ou animal, que possui propriedades, quanto ao emprego em motores, semelhantes às do diesel. Comumente é produzido submetendo um triacilglicerídeo, óleo ou gordura, a reação de transesterificação com um álcool geralmente de cadeias menores como o etílico ou metílico, produzindo como subproduto a glicerina (FERREIRA, 2009).

Lobo, Ferreira e Cruz (2009), ressaltam que o biodiesel apresenta vantagens sobre o diesel do petróleo, pois não é tóxico é proveniente de fontes renováveis, melhor qualidade das emissões durante a combustão, além de inúmeras matérias primas que podem ser utilizadas na sua produção, incluindo as residuais, sendo uma alternativa viável para substituir e competir com os combustíveis fósseis. Estas matérias-primas incluem a maioria dos óleos vegetais (óleo de soja, o caroço de algodão, palma, amendoim, colza / canola, girassol, açafrão, coco etc.) e gorduras de origem animal (usualmente sebo), bem como óleos de descarte (óleos usados

em frituras). A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores geográficos, dependendo da origem e da qualidade da matéria-prima. Entretanto, o óleo vegetal in natura é bem diferente do biodiesel, que deve atender à especificação estabelecida pela resolução da ANP.

No entanto, a soja é a principal matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel no Brasil, com 69,24% de participação, e o sebo bovino vem em seguida com 26,18%, sendo a segunda matéria-prima mais utilizada no Brasil para a produção de biodiesel (BARCELLOS e PEREIRA, 2015).

Uma matéria prima alternativa de menor custo para a síntese de biodiesel é o sebo bovino. O sebo é o produto obtido a partir de resíduos de tecidos de bovino, processados em digestores de batelada ou contínuos, extração da gordura por prensas, centrifuga ou pelo método de extração de solventes orgânicos. É uma gordura de fácil obtenção e apresenta um custo relativamente baixo como subproduto em indústrias alimentícias.

Contudo, o biodiesel puro resultante de sebo bovino apresenta a propriedade de ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), igual a 19°C. Isto se caracteriza como um problema, pois a atual especificação do biodiesel puro estabelece que a máxima temperatura aceita de entupimento de filtro é de 19°C para os estados das regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste. Para as demais regiões do país, o valor desta propriedade deve ser fornecido ao comprador para que haja acordo livre entre ambas as partes (ANP, 2014; CUNHA, 2008).

O ponto de entupimento a frio é definido como a menor temperatura em que 20ml do óleo passa com segurança através do filtro em um tempo de 60s (KNOTHE et al, 2006). Em baixa temperatura o biodiesel tende a solidificar parcialmente ou perder sua fluidez, por conseguinte o ponto de entupimento a frio exprime a menor temperatura na qual o fluxo de biodiesel é interrompido (MATTOS, 2012).

De acordo com Moraes (2008), um outro fator

preocupante em relação ao sebo bovino, é sua alta viscosidade, decorrente do alto teor de ácidos graxos saturados presente no sebo. Isso acarreta na obstrução do sistema de injeção dos motores, pois em baixas temperaturas ocorre a diminuição da fluidez do biodiesel devido ao aumento da viscosidade.

Para contornar essa limitação do sebo bovino e incorporá-lo na indústria de biodiesel, pesquisas indicam que é possível diminuir o PEF e a viscosidade quando o biodiesel é produzido a partir de misturas de sebo bovino (material com alto teor de saturação) e óleo vegetal (material com alto teor de insaturação), as chamadas blends (MILLI et al, 2011).

Diante do exposto, o presente estudo teve como objetivo avaliar a influência da incorporação do sebo bovino ao óleo de soja na diminuição do ponto de entupimento a frio do biodiesel obtido.

METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Mato Grosso - Campus Cáceres-MT-Olegário Baldo. As amostras de sebo bovino foram coletadas em um açougue do município de Cáceres-MT e o óleo de soja foi adquirido em um supermercado na mesma cidade.

Com o objetivo de determinar o número de experimentos necessários para avaliar a influência da quantidade de sebo bovino incorporado ao óleo de soja, a temperatura de reação e o respectivo tempo da reação nas propriedades de ponto de entupimento à frio, (PEFF), foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^3 .

Para determinar o efeito e a influência dos níveis de cada fator no sistema proposto, estes níveis foram codificados como +1, -1 e 0, para o maior, menor nível e ponto central respectivamente. As variáveis e os respectivos níveis se deram conforme a tabela 1, a qual apresenta a matriz

codificada para o planejamento fatorial completo 2^3 com três variáveis ou fatores: quantidade de sebo bovino, temperatura e tempo reacional.

Tabela 1
Planejamento fatorial 2^3 - Variáveis em seus níveis máximos e mínimos

Variáveis	Nível Mínimo (-)	Central (0)	Nível Máximo (+)
Quantidade de sebo bovino	30%	50%	70%
Temperatura de reação	60°C	80°C	100°C
Tempo de reação	40 min	65 min	90 min

O planejamento resultou em 8 experimentos, mas considerando a realização de análise no ponto central, o estudo englobou um total de 11 experimentos. A matriz do planejamento experimental 2^3 , com três fatores, cada qual com três níveis é apresentada na tabela 2.

Tabela 2
Matriz do planejamento experimental 2^3 , com três fatores, cada qual a dois níveis

Experimento	VARIÁVEIS		
	Quant. sebo	Temperatura	Tempo
1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1
4	+1	-1	-1
5	-1	+1	+1
6	-1	+1	-1
7	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

O efeito principal foi calculado como uma média dos efeitos individuais permitindo a avaliação média do efeito de cada fator separadamente das condições dos efeitos dos outros fatores. O cálculo do efeito principal é feito a partir da equação 1 (CUNICO et al. 2008).

$$\text{Efeito principal} = 2(\sum y^+ - \sum y^-) / (ba)$$

(Equação. 1)

Onde,

y= média dos efeitos individuais em cada medida,
sinal (+) e (-)= representam os níveis de cada fator
ba= representa o número total de experimentos.

Após definido o planejamento fatorial, as blendas foram produzidas nas seguintes proporções de sebo/soja de 30%/70% (Se30), 50%/50% (Se50) e 70%/30% (Se70), respectivamente. O sebo bovino (que se encontra no estado sólido a temperatura ambiente) foi aquecido a 45°C, e homogeneizado com o óleo de soja, nas proporções acima descritas. Após completa homogeneização, as blendas produzidas foram conduzidas ao processo de síntese de biodiesel por transesterificação via catálise básica.

Cada reação foi realizada, utilizando 300 mL de blenda. O álcool utilizado foi o metanol, na razão molar de 6:1 (álcool/óleo). Utilizou-se como catalisador, o hidróxido de potássio (KOH), 0,66 %, em relação ao volume do óleo. Primeiramente o catalisador foi solubilizado no metanol, formando a mistura catalítica. Cada blenda foi aquecida até a temperatura especificada no planejamento fatorial, e logo após recebeu a adição da mistura catalítica. A reação transcorreu no tempo e temperatura determinado previamente no planejamento fatorial (tabela 3), sob agitação constante. As variáveis, os tempos e as temperaturas reacionais foram escolhidas de forma aleatórias.

Após o término da reação, a mistura obtida foi levada ao funil de separação de 500 mL e deixada em repouso por 24hs, para que houvesse a decantação e separação das fases biodiesel e glicerina (fase inferior). Após separação das fases, a fase inferior composta de glicerina, sabões, excesso de base e álcool, a glicerina foi removida e descartada em local próprio. A fase biodiesel, foi preservada e conduzida para etapa de lavagem. A

lavagem do biodiesel foi realizada com ácido clorídrico 5%, solução saturada de cloreto de sódio e água destilada, conforme Geris et al, 2007.

Tabela 3
Condições experimentais

Experimento	VARIÁVEIS		
	Quant. seb	Temperatura	Tempo
1	70%	100°C	90 min.
2	70%	100°C	40 min.
3	70%	60°C	90 min.
4	70%	60°C	40 min.
5	30%	100°C	90 min.
6	30%	100°C	40 min.
7	30%	60°C	90 min.
8	30%	60°C	40 min.
9	50%	80°C	65 min.
10	50%	80°C	65 min.
11	50%	80°C	65 min.

Após lavagem e purificação, o biodiesel obtido em todos os experimentos foram caracterizados quanto ao seu ponto de entupimento à frio em laboratório certificado pela Agência nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP). O método utilizado para as análises foi o método ASTM D 6371:2010.

RESULTADO E DISCUSSÃO

Os biodieseis obtidos, foram caracterizados quanto a seu ponto de entupimento de filtro à frio (PEFF). Os resultados dessa caracterização são apresentados na tabela 4.

Como já definido anteriormente, o PEFF é definido como a menor temperatura em que 20 mL do óleo passa com segurança através do filtro em um tempo de 60s (KNOTHE et.al, 2006). Observando os resultados da tabela 4, pode-se verificar que nenhuma variável interferiu no resultado do ponto de entupimento de filtro à frio, por conseguinte, em todos os experimentos a maior temperatura em que o biodiesel não flui em um filtro-tela padronizado é 5°C.

Tabela 4
Resultados das análises de PEFf dos biodieseis obtidos a partir das blendas propostas no planejamento fatorial.

Biodiesel obtido	PEFF (°C)
Experimento 1	5°
Experimento 2	5°
Experimento 3	5°
Experimento 4	5°
Experimento 5	5°
Experimento 6	5°
Experimento 7	5°
Experimento 8	5°
Experimento 9	5°
Experimento 10	5°
Experimento 11	5°

O objetivo principal desse estudo, era determinar o efeito do aumento da presença de sebo bovino no óleo de soja, nas propriedades de PEFf. No entanto os resultados apresentados na tabela 4 mostraram que a quantidade de sebo bovino não foi capaz de alterar o PEFf de seu biodiesel metílico. Quando se aplica os resultados obtidos na equação 1, observa-se que os efeitos são nulos. Isso significa que incorporar 30 ou 70% de sebo bovino ao óleo de soja para produzir biodiesel, não produz efeitos significativos no PEFf do biodiesel obtido, e tanto a maior quanto a menor quantidade de sebo incorporada produz um biodiesel com temperatura de PEFf altamente satisfatória.

A tabela 5 apresenta a temperatura máxima para cada região do Brasil do PEFf, em cada mês do ano estabelecida pela ANP. Para os estados não contemplados o ponto de entupimento a frio será 19°C (ANP, 2014).

A tabela 5 mostra que em cada região, em cada mês do ano onde as temperaturas são mais altas, é possível tolerar um biodiesel com poder de congelamento maior, visto que a temperatura do meio será mais alta e não favorecerá o entupimento do filtro ou tubulação. Do mesmo modo, meses e

regiões onde o clima é mais frio, a tolerância a combustíveis com alta temperatura de congelamento fica restrita.

Tabela 5
Limite máximo em ° C da temperatura de ponto de entupimento de filtro à frio

Estados	Meses do ano (Limite máximo em °C)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

De forma geral, produzir um biodiesel onde a temperatura de PEFf característica seja 5°C é um resultado promissor, já que a tabela 5, define essa temperatura como limite de tolerância em climas mais frios. Assim o biodiesel obtido nesse trabalho encontra-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP e poderá circular em qualquer região do Brasil e em qualquer mês do ano. Mesmo na região sul do Brasil, onde o controle é mais rigoroso, o valor máximo seria de 5°, conforme parâmetros estabelecidos pela ANP (ANP, 2014).

Oliveira et al, (2012) também produziram biodiesel de blenda de sebo bovino e óleo de soja e encontraram temperatura no intervalo de -5 a 8°C para o PEFf, mostrando um valor crescente conforme aumento do teor do sebo na blenda, a maior concentração de cadeias saturadas determina a tendência a formação de micro cristais mesmo a temperaturas mais elevadas.

Os resultados desse trabalho superaram os resultados obtidos por Cunha (2008), que avaliou o PEFf de biodiesel a partir de blendas de óleo soja e sebo, nas proporções de soja/sebo de 80%/20%, 60/40% e 40%/60%, concomitantemente e encontrou as temperaturas de 01, 10 e 11 °C para o PEFf, respectivamente.

Observou-se nesse trabalho que nem a variação do tempo, nem a variação de temperatura e nem a incorporação de 70% de sebo bovino nas blendas foram capazes de alterar a temperatura do PEFf. Sendo assim, a incorporação de sebo bovino

ao óleo de soja para síntese de biodiesel, no presente estudo, se mostrou promissora, visto que o sebo bovino, é um resíduo que atualmente, a indústria de biodiesel tem tentado agregar valor.

CONCLUSÃO

Os biodieseis produzidos a partir de blendas de óleo de soja e sebo bovino, em condições de tempo, temperatura e porcentagem de incorporação de sebo, pré-definidos em planejamento experimental, apresentaram-se em conformidade com os valores PEFF para todos os 11 experimentos (5°C).

Ao final do estudo, observou-se que a variação do tempo, a variação de temperatura e a incorporação de 70% de sebo bovino nas blendas não foram capazes de alterar a temperatura do PEFF. Isso significa que incorporar 30 ou 70% de sebo bovino ao óleo de soja para produzir biodiesel, não produz efeitos significativos no PEFF do biodiesel obtido, e tanto a maior quanto a menor quantidade de sebo incorporada produz um biodiesel com temperatura de PEFF altamente satisfatória.

Sendo assim, a incorporação de sebo bovino ao óleo de soja para síntese de biodiesel, no presente estudo, se mostrou promissora, visto que o sebo bovino, é um resíduo que atualmente, a indústria de biodiesel tem tentado agregar valor.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Resolução nº 45 de 2014.**

Disponível em : nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resoluções_anp/2014/agosto/ranp Acesso em: 25 de mar. 2015.

BARCELLOS, Luilcio Silva de; PEREIRA, Roberto Guimarães. Biodiesel de sebo bovino: um estudo bibliométrico. **Revista Eletrônica Sistema e Gestão**, Niterói, v.10, n.1,p.82-95, 2015.

CUNHA, Michele Espinhosa. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja.** 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química), Faculdade de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

CUNICO, M.W.M. et al. Planejamento Fatorial: Uma Ferramenta Estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v.9, n1, p. 23-32, jan./jun 2008.

FERREIRA, Aurélio Buarque de Holanda. **Novo dicionário da Língua Portuguesa.** 4ed. Curitiba: Positivo, 2009.

GERIS, Regina. et al. Reação de Transesterificação para aulas práticas de Química Orgânica. **Quim Nova**, Salvador, v.30, n. 5, p.1369-1373, abril/maio 2007.

KNOTHE, Gerhard, et al. **Manual de biodiesel.** São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LÔBO, Ivo Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luiz Costa; CRUZ, Roserina Serpa da. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, São Paulo, Vol. 32, nº. 6, 1596-1608, 2009.

MATTOS, Rodrigo Alves de. **Estudo da influência de aditivos naturais nos pontos de entupimento a frio, de turbidez e de fulgor de biodiesel e de misturas diesel-biodiesel.** 2012. 318 f. Tese (Doutorado em Ciências), Faculdade de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

MILLI, Brunela Bonatto. et al. Produção de biodiesel a partir da mistura de sebo bovino com óleo vegetal. **Enciclopédia Biosfera**, Goiania, v.7, n. 12, p.1-26, maio 2011.

MORAES, Maria Silvana Aranda. **Biodiesel de sebo: avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel.** 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química), Faculdade de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

OLIVEIRA, Diogo Muller de. et al. Avaliação da estabilidade à oxidação e do ponto de entupimento de filtro a frio de biodieseis. **Revista de Iniciação científica da ULBRA**, n.10, p.51-56, 2012.

Obtenção e caracterização da fosfenitoína disódica

Obtaining and characterization of disodium fosphenytoin

Sergio Falomir Pedraza Yubero Campo^{*1}; Otavio Vianna de Carvalho¹; Marcela Guariento Vasconcelos¹; Silvia de Lima Muniz¹; João Vitor Inácio dos Santos¹; Andréa Pereira dos Santos¹; Marcus Cesar Soalheiro Alexandrino da Cruz¹; Karla Ceodaro Pais¹; Rafael Lima da Silva¹; Maria de Fatima Silva de Souza¹; Octavio Augusto Ceva Antunes (*in memoriam*)².

¹Nortec Química S.A., Duque de Caxias. - Rio de Janeiro - RJ.

²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia
Rio de Janeiro – RJ

*sergio.falomir@nortecquimica.com.br

Submetido em 28/12/2016; Versão revisada em 05/05/2017; Aceito em 26/05/2017

Resumo

A fosfenitoína sódica é amplamente utilizada para controlar e prevenir convulsões em certos tipos de epilepsia. Neste trabalho desenvolvemos uma nova via de síntese para a fosfenitoína sódica, com o objetivo de reduzir os custos de produção e minimizar o uso de solventes tóxicos através do uso de líquidos iônicos. O processo foi consolidado em escala laboratorial. Os produtos foram caracterizados por espectros de infravermelho, HPLC, RMN H¹ e ponto de fusão. O acompanhamento da reação foi feito por cromatografia de camada delgada, utilizando como sistema de eluição hexano:dioxano (6:4), e como revelador radiação U.V. A utilização de líquidos iônicos acarretou em um processo mais seguro e um grande avanço para uma química mais sustentável. Além disso, podemos destacar a realização da etapa de hidrogenólise sem a utilização de pressão e di-hidrogênio o que acarretou, principalmente, em uma redução de custos operacionais.

Palavras-chave: fosfenotionína sódica; líquidos iônicos; tecnologia verde

Abstract

The fosphenytoin sodium is widely used to control and prevent seizures in certain types of epilepsy. In this work we developed a new synthetic route for the fosphenytoin sodium in order to reduce production costs and minimize the use of toxic solvents through the use of ionic liquids. The process has been consolidated on a laboratory. All products were characterized by infrared spectra, HPLC, H¹ NMR, and melting point. The reaction was monitored by thin layer chromatography (CCD) using hexane:dioxane (6: 4) as elution system and U.V. The use of ionic liquids has minimized the use of toxic solvents, which leads to a safer process and a major step towards more sustainable chemistry. In addition, we can highlight the hydrogenolysis stage without the use of pressure and dihydrogen, which mainly led to a reduction in operating costs.

Keywords: fosphenytoin sodium; Ionic liquids; green technology.

INTRODUÇÃO

A epilepsia é um dos transtornos neurológicos crônicos mais comuns no mundo, afetando aproximadamente 50 milhões de pessoas, de todas as idades, raças e classes sociais. Em países desenvolvidos a incidência da epilepsia é de 40 a 70 novos casos a cada 100 mil habitantes por ano enquanto que em países menos desenvolvidos essa taxa aumenta para 100 a 190. Dados da Organização Mundial de Saúde estão contidos na tabela 1 indicando a prevalência da epilepsia em alguns países do Mercosul no período de 1972 a 2002.

Tabela 1

Prevalência da epilepsia em alguns países do Mercosul (OMS)

Países	Prevalência X 1000 habitantes (OMS)
Argentina	13,0
Bolívia	20,2
Brasil	13,3
Colômbia	25,7
Chile	17,7
Equador	22,0
Uruguai	11,5
Venezuela	22,6

A falta de informação a respeito da epilepsia gera um grande preconceito aos portadores desta doença, provocando um impacto negativo na qualidade de vida dessas pessoas. Portadores da epilepsia tendem a ter problemas psicossociais, tais como medo, vergonha, dificuldades nos relacionamentos sociais, restrição de atividades, entre outros.

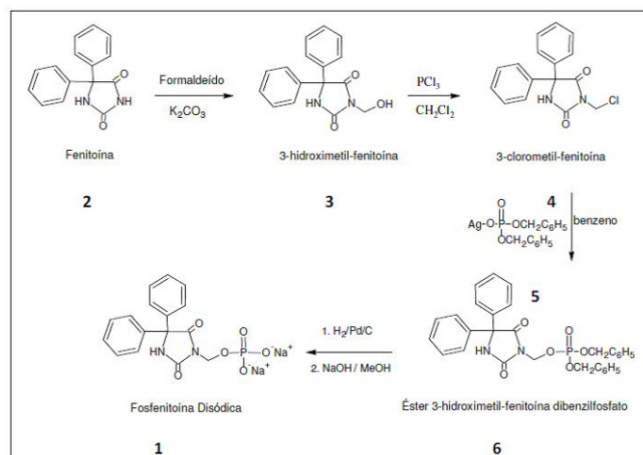
A fosfenitoína disódica **1** (5,5-difenil-[(3-fosfonoxi)metil]-2,4-imidazolidinediona), conhecido

comercialmente como Cerebyx[®], possui ampla aplicação farmacêutica em virtude de suas propriedades anticonvulsionantes, antiepiléticas e antiarrítmicas.

A fosfenitoína é uma pró-droga hidrossolúvel precursora da fenitoína **2**. Logo após a sua administração ela sofre a ação de fosfatases alcalinas liberando a fenitoína na corrente sanguínea.

A fosfenitoína disódica oferece vantagens terapêuticas que incluem o reduzido número de efeitos colaterais, principalmente os efeitos teratogênicos já que se trata de uma pró-droga, tendo a finalidade de atuar na região específica e não ficar circulando pela corrente sanguínea.

O primeiro processo de preparação da fosfenitoína disódica foi descrito por Varia e colaboradores em 1984. Este processo envolve cinco etapas (Esquema 1).

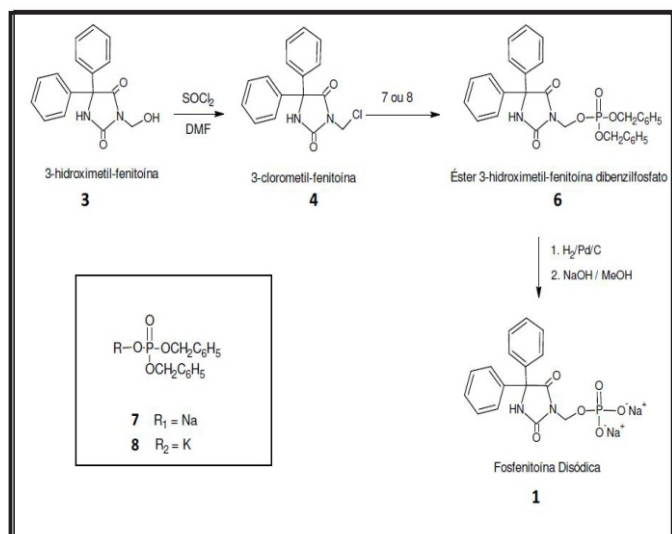


Esquema 1: Primeiro processo de preparação da fosfenitoína disódica.

A síntese da fosfenitoína disódica proposta por Varia e colaboradores consistiu, inicialmente, na formilação da fenitoína **2** em meio básico, dando origem ao intermediário 3-hidroxi metil-fenitoína **3**. A segunda etapa consistiu na conversão de **3** em seu respectivo derivado clorado **4** na presença de tricloreto de fósforo em diclorometano. A reação de **4** com dibenzil fosfato de prata **5** originou o éster 3-hidroxi metil fenitoína dibenzilfosfato **6**. O éster **6** foi convertido na fosfenitoína pela desproteção dos grupamentos benzila através da hidrogenação

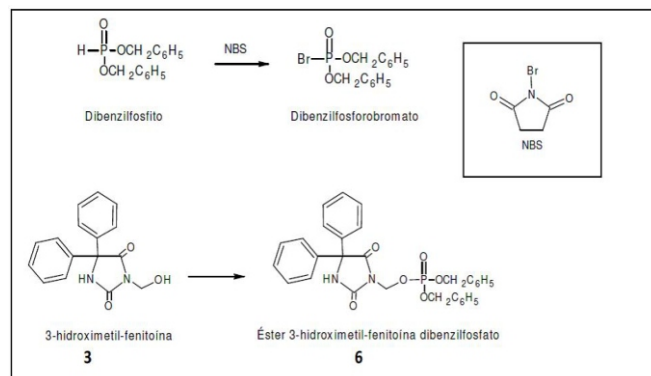
catalítica na presença paládio suportado em carvão sob pressão de 60psi. O tratamento da fosfenitoína com NaOH em metanol deu origem a fosfenitoína disódica **1** em 57% de rendimento a partir do intermediário **4**.

Vários outros trabalhos abordaram modificações no processo de síntese da fosfenitoína disódica. Pode-se destacar a patente US 6,022,975 da Warner-Lambert Company de 2001 que descreve o uso de outros sais de fosfato (derivados de **6**) a base de metais alcalinos principalmente sódio e potássio em substituição ao de prata que é de difícil manipulação e, principalmente, é um contaminante ambiental extremamente tóxico. Além disso, nesta patente o agente de cloração tricloreto de fósforo é substituído pelo cloreto de tionila (Esquema 2).



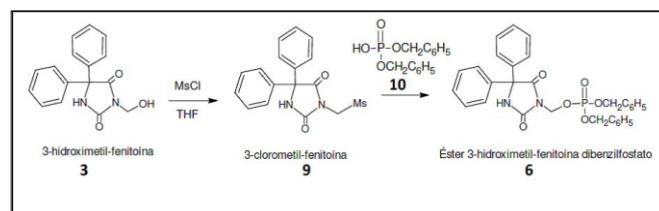
Esquema 2: Síntese da Fosfenitoína Disódica proposta na patente US 6,022,975

Ainda levando em conta as modificações realizadas no processo de síntese da fosfenitoína disódica também pode-se destacar a patente US 2007/0219378 A1 da Braun & Partner de 2007, que descreve a reação de **3** com o dibenzilfosfito, na presença de um agente oxidante, o N-bromosuccinimida, formando o éster 3-hidroxi-metil-fenitoína dibenzilfosfato **6**, seguido de hidrogenação e posterior formação do sal disódico da fosfenitoína (Esquema 3).



Esquema 3: Síntese do éster 6 proposta na patente US 2007/0219378 A1

A patente US 2005 / 0272706 A1 da Cilag, Ltda. de 2005, apresentou a reação da 3-hidroxi-metil-fenitoína **3** com cloreto de mesila formando o intermediário **9**. Este na presença do ácido fosfórico do éster dibenzílico **10** produz o éster **6** (Esquema 4).



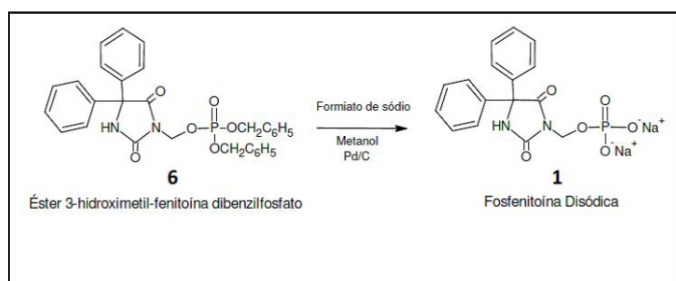
Esquema 4: Síntese do Éster 6 proposto na patente US 2005 / 0272706 A1

Pode observar-se que a maioria dos trabalhos e patentes publicados visando à síntese da fosfenitoína disódica foi focada em modificações do processo original na etapa de fosforilação, que é considerada uma das etapas crítica do processo, entretanto, pouco se estudou em melhorias na etapa de hidrogenação e na diminuição do uso de solventes agressivos ao meio ambiente.

A etapa de hidrogenação tem o objetivo de promover a desproteção dos grupamentos benzila presente no éster **6** visando à formação da fosfenitoína para posterior conversão em seu sal disódico. Todos os processos de síntese da fosfenitoína disódica realizam a desproteção do grupamento benzila através da hidrogenação com o uso do catalisador de paládio suportado em carvão

sob pressão que varia de 21 a 60 bar. A hidrogenação já é um processo bastante conhecido, porém, exige o uso de hidrogenadores sob altas pressões em equipamentos dispendiosos. Reações deste tipo necessitam de equipamentos e cuidados especiais de segurança, tanto em escala de laboratório e especialmente em aumento de escala, devido às altas pressões necessárias para promover a hidrogenação.

Sendo assim, este projeto propõe um processo inovador para a síntese da fosfenitoína disódica, o qual originou a patente PI0704450-0, resolvendo a principal dificuldade de sua síntese química, a etapa de hidrogenação direta, através de uma reação de hidrogenólise que compreende a geração de hidrogênio *in situ*, sem o uso de hidrogenador e pressão. Para realização desta etapa foi utilizado o formiato de sódio que, além de realizar a hidrogenólise, o uso deste agente de transferência catalítica de hidrogênio possibilita a síntese do sal disódico em apenas uma etapa (Esquema 5).



Esquema 5: Síntese da Fosfenitoína disódica proposta na patente PI0704450-0.

Considerando as questões ambientais destaca-se também a realização da etapa de conversão do intermediário 3-hidroximetil-fenitoína **3** em seu respectivo derivado clorado **4** na presença de líquidos iônicos, evitando o uso excessivo de solventes orgânicos, como a dimetilformamida, benzeno e o tetrahidrofurano. Além de possuírem alta toxicidade sendo prejudiciais não só aos manipuladores, como também ao meio ambiente, o descarte de tais solventes orgânicos necessita de

um tratamento apropriado. Destacamos também problemas quanto ao transporte e estoque destes solventes. A utilização de líquidos iônicos é uma alternativa para diminuição do emprego de certos solventes nocivos impactando diretamente na redução do custo, da periculosidade operacional e na preservação do meio ambiente. Tal fato está inserido no contexto de preservação ambiental de processamentos químicos, abordado na Rio +20 realizado em junho de 2012.

O desenvolvimento dessa nova rota sintética, para a fosfenitoína disódica, permitiu uma redução de custos (por não haver a necessidade de aquisição de um reator específico para a Hidrogenação o hidrogenador, a redução em uma etapa do processo por produzir diretamente a fosfenitoína disódica a partir do éster 3-hidroximetil fenitoína dibenzilfosfato, não haver necessidade de aquisição de cilindros de hidrogênio) e uma tecnologia mais segura na realização do processo (através do processo substituir a hidrogenação pela hidrogenólise que diminui em muito o risco operacional por não trabalhar com cilindros de hidrogênio dentro da Unidade Industrial, além de utilizar os líquidos iônicos). Ressaltamos, ainda, o benefício social a ser alcançado através da possibilidade de expandir a utilização de um medicamento que hoje só está acessível às camadas mais privilegiadas da nossa sociedade através de importação.

OBJETIVO

Este trabalho teve o objetivo de sintetizar a fosfenitoína disódica baseada na rota de síntese descrita na patente US 6,255,492 (Esquema 1) com otimizações, em especial, nas etapas densas tecnologicamente de formação do intermediário 3-clorometil-fenitoína, através da utilização de líquidos iônicos, e na última etapa de desproteção dos grupamentos benzila via hidrogenólise com transferência catalítica de hidrogênio, utilizando o formiato de sódio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção da 3-hidroximetil-fenitoína (3)

O primeiro intermediário da síntese da fosfenitoína disódica, a 3-hidroximetil-fenitoína, foi obtida de acordo com a metodologia descrita na patente US 6,255,492.

Em um reator de 1,0L foram adicionados: fenitoína (50,0g), etanol anidro (91,0mL) e carbonato de potássio (0,5g). Esta mistura foi aquecida a 68°C para adição lenta do formaldeído (25,0mL). A suspensão foi mantida nesta temperatura por 6 horas. A mistura reacional foi resfriada e posteriormente foi adicionado água (90,0mL). O produto foi coletado por filtração e lavado com água. O sólido foi seco em estufa na temperatura de 60°C. O produto obtido foi caracterizado por IV, HPLC e ponto de fusão.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram registrados em espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum BXII em pastilhas de KBr. Os espectros de RMN de hidrogênio foram feitos em espectrofotômetro Bruker INOVA-300 MHz, usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os pontos de fusão foram medidos em aparelho tipo Kofler WME, termômetro -10 a 300 °C, aferido com ácido benzoico, Merck (pf: 122,6 a 123,1 °C).

Obtenção da 3-clorometil-fenitoína (4)

A obtenção da 3-clorometil-fenitoína foi realizada de forma inédita através da utilização de líquidos iônicos. Em um reator foram adicionados: 3-hidroximetil-fenitoína (30,0 g), acetato de etila (30,0 mL) e o líquido iônico (1,5 mL). Após atingir a temperatura de 64°C foi adicionado o tricloreto de fósforo (12,0 mL). O meio reacional foi mantido na faixa de temperatura de 68 a 76°C por 40 minutos e, posteriormente, foi refrigerada a 28°C para neutralização do pH através da adição de uma solução aquosa de carbonato de sódio a 20%p/v. Após separação de fases a fase orgânica foi transferida para um reator onde foi adicionado

hexano, seguida de refrigeração. O sólido foi seco em estufa na temperatura de 60°C.

O acompanhamento da reação foi realizado por cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando como sistema de eluição: hexano (6:4) dioxano e como revelador a luz de U.V. O produto obtido foi caracterizado por IV, HPLC, RMN H¹ e ponto de fusão.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram registrados em espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum BXII em pastilhas de KBr. Os espectros de RMN de hidrogênio foram feitos em espectrofotômetro Bruker INOVA-300 MHz, usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os pontos de fusão foram medidos em aparelho tipo Kofler WME, termômetro -10 a 300 °C, aferido com ácido benzoico, Merck (pf: 122,6 a 123,1 °C).

Obtenção do éster 3-hidroximetil fenitoína dibenzilfosfato (6)

O intermediário **6** foi obtido de acordo com a metodologia descrita na patente US 6,255,492, com modificações no processo de cristalização do produto com o objetivo de parametrizar o processo e diminuir a quantidade de solvente na reação. Em um reator foram adicionados: acetonitrila (335 mL), 3-clorometil-fenitoína (45,0 g), carbonato de potássio (1,17 g), iodeto de potássio (0,50 g) e dibenzilfosfato de potássio (56,79 g). O meio reacional foi aquecido a 30°C até o consumo total do reagente de partida, observado por HPLC. Após o término da reação foi realizada uma filtração para separação do material inorgânico. O filtrado teve seu volume reduzido até a densidade do meio atingir 1,2 g/mL. Foram adicionados uma mistura de ciclohexano e tolueno 1:1 (100,0 mL) e o meio foi refrigerado a uma temperatura de 10 a 20°C para cristalização do éster **6**.

Todos os experimentos tiveram seus produtos caracterizados por espectros de infravermelho, HPLC e ponto de fusão. O acompanhamento da

reação se processou por cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando como sistema de eluição: hexano (6:4) dioxano e como revelador a luz de U.V.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram registrados em espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum BXII em pastilhas de KBr. Os espectros de RMN de hidrogênio foram feitos em espectrofotômetro Bruker INOVA-300 MHz, usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os pontos de fusão foram medidos em aparelho tipo Kofler WME, termômetro -10 a 300 °C, aferido com ácido benzoico, Merck (Pf: 122,6 a 123,1 °C).

Obtenção do sal disódico da fosfenitoína (1)

A última etapa da síntese do sal disódico da fosfenitoína, também inédita, consiste em uma reação de hidrogenólise do éster **6** utilizando como reagente o formiato de sódio, catalisador de paládio e como solvente o metanol.

Em um reator adicionou-se: metanol (322,0 mL), o éster **6** (40,1 g), formiato de sódio (33,0 g), e o catalisador de paládio 5% (10,2 g). A reação foi aquecida a 40°C por um período de 6 horas. Decorrido este tempo foram adicionados água (10,0 mL) e metanol (50,0 mL) para filtração do catalisador. O filtrado teve seu volume reduzido por destilação. A cristalização da fosfenitoína disódica bruta foi realizada após adição de acetona (100,0 mL) seguida de refrigeração. A fosfenitoína disódica bruta foi dissolvida em água para realização do ajuste de pH com adição de ácido acético até pH em torno de 8,5, em seguida, foi adicionado acetona (1,0 L). O meio foi refrigerado, ocorrendo precipitação para posterior filtração. O produto obtido foi seco em estufa a vácuo na temperatura de 60°C e encaminhado para o controle de qualidade para análise completa sendo aprovado em todos os requisitos preconizados na Farmacopéia (USP 27).

Todos os experimentos tiveram os produtos caracterizados por espectros de infravermelho, HPLC, RMN H¹ e ponto de fusão. E o acompanhamento da reação se processa por

cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando como sistema de eluição: hexano (6:4) dioxano e como reveladora luz de U.V.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram registrados em espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum BXII em pastilhas de KBr. Os espectros de RMN de hidrogênio foram feitos em espectrofotômetro Bruker INOVA-300 MHz, usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os pontos de fusão foram medidos em aparelho tipo Kofler WME, termômetro -10 a 300 °C, aferido com ácido benzoico, Merck (pf: 122,6 a 123,1 °C).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mencionado anteriormente, o primeiro intermediário da síntese da fosfenitoína disódica, a 3-hidroximetil-fenitoína **3**, foi obtido de acordo com a metodologia descrita na patente US 6,255,492. Foram realizados vinte experimentos até se conseguir obter o produto, com reprodutibilidade e em bom rendimento. O produto obtido foi caracterizado por IV, HPLC e ponto de fusão. Os rendimentos obtidos variaram de 92 a 94%.

O segundo intermediário 3-clorometil-fenitoína **4**, obtido de forma inédita a partir do uso de líquidos iônicos permitiu uma redução no volume de solvente da reação, o acetato de etila, quando comparado com a patente US 6,255,492. Além da utilização do solvente acetato de etila, a patente usa um co-solvente na reação, a dimetilformamida. Ressaltamos que com a utilização do líquido iônico proposto na nossa técnica, não houve a necessidade da utilização deste co-solvente. Este estudo teve o objetivo de utilizar os líquidos iônicos para realização uma química mais limpa. Estes líquidos polares são uma nova classe de solventes que podem ser reciclados, não são voláteis, absorvidos pela pele e, principalmente, não contaminam o meio ambiente. Ademais, não são explosivos nem inflamáveis fazendo parte de uma

nova química que vem sendo estudada a nível mundial. Para realização desta etapa foram testados três líquidos iônicos em diferentes condições. Na tabela 2 estão contidos os resultados obtidos nos experimentos realizados.

Tabela 2

Síntese de **4** através da utilização de líquidos iônicos.

Entrada	Líquido		AcOEt	Rendimentos
	Iônico	DMF (eq.)	(eq.)	
1	[Bmim]BF ₄	0,032	4,48	100%
2	[Bmim]BF ₄	0,032	3,88	73,90%
3	[Bmim]BF ₄	nd	5,9	63,80%
4	[Bmim]BF ₄	nd	4,48	63,80%
6	[Bmim]Cl	0,032	3,88	51,80%
7	[Bmim]Cl	0,032	5,9	66,35%
8	[Bmim]Cl	nd	4,48	83,96
9	[Bmim]Cl	0,032	4,48	51,70%
11	[Bmim]PF ₆	nd	4,48	63,80%
12	[Bmim]PF ₆	0,032	4,48	100%

Pode-se observar que os líquidos iônicos [Bmim]BF₄ e [Bmim]PF₆ apresentaram comportamentos semelhantes. A presença do DMF como co-solvente influencia diretamente no aumento do rendimento da reação quando estes líquidos iônicos são utilizados (entradas 1,4, 11 e 12). Em contrapartida, o uso do [Bmim]Cl na presença do DMF possui característica oposta (entradas 8 e 9). Este fato pode ser explicado em virtude da solubilidade dos líquidos iônicos. Os líquidos [Bmim]BF₄ e [Bmim]PF₆ são mais polares e, na presença do DMF se solubilizam de forma mais eficiente no solvente da reação, o acetato de etila, alcançando rendimento total da reação. Já o [Bmim]Cl possui uma característica de menor polaridade quando comparado com os demais. A utilização deste líquido iônico contribui significativamente de forma evitar o uso do DMF como co-solvente, já que este possui características muito tóxicas, prejudiciais não só aos manipuladores, como também ao meio ambiente (já

que o DMF é solúvel em água, impossibilitando sua separação), além de seu alto custo. Destaca-se também o trabalho publicado pela American Chemical Society Pharmaceutical Roundtable que classifica os solventes orgânicos de acordo com os critérios de toxicidade.

O acompanhamento da reação foi realizado por cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando como sistema de eluição: hexano (6:4) dioxano e como revelador a luz de U.V. O produto obtido foi caracterizado por IV, HPLC, RMN H¹ e ponto de fusão. Os rendimentos obtidos variaram de 92 a 93%.

A partir do 3-clorometil-fenitoína **4** foi possível obter o intermediário **6** de acordo com a metodologia descrita na patente US 6,255,492.

Algumas dificuldades foram observadas durante a etapa de cristalização e, então, realizamos uma modificação em relação ao processo que consistiu na diminuição da quantidade do solvente de cristalização, o tolueno. Com o objetivo de obter a reprodutibilidade dos resultados realizamos a parametrização desta etapa através da densidade do meio reacional. Após a filtração do meio reacional, o filtrado foi destilado até a atingir a densidade de 1,2 g/mL. Neste momento foi adicionado uma mistura de ciclohexano e tolueno 1:1 e, posteriormente, refrigerado a uma temperatura de 10 a 20°C para cristalização do éster **6**. O rendimento desta etapa variou de 66 a 70%. Com o objetivo de aumentar o rendimento desta etapa realizamos alguns experimentos variando o solvente da reação. O solvente que apresentou o melhor rendimento nesta etapa foi o 1,4-dioxano com 89%, entretanto, por se tratar de um solvente necessite de alguns cuidados operacionais optou-se pela não utilização.

Todos os experimentos tiveram seus produtos caracterizados por espectros de infravermelho, HPLC e ponto de fusão. O acompanhamento da reação se processou por cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando como sistema de eluição:

hexano (6:4) dioxano e como revelador a luz de U.V.

A quarta e última etapa da síntese do sal disódico da fosfenitoína **1** que consistiu em uma reação de hidrogenólise do éster **6** utilizando como reagentes o formiato de sódio, catalisador de paládio e como solvente metanol teve o rendimento em torno de 79 a 81%. Esta etapa demonstrou ser excelente do ponto de vista operacional, já que não foi necessária a utilização de pressão para realização da desproteção dos grupamentos benzila, dispensando o uso de reatores especiais e de hidrogênio (gás).

Para reduzir o custo do processo foi testado o reciclo do catalisador de paládio que pode ser reutilizado até três vezes.

Todos os experimentos tiveram os produtos caracterizados por espectros de infravermelho (Figuras 1, 2, 3, 5 e 6), HPLC (Figura 8), RMN H¹ (Figura 4, 7) e ponto de fusão. E o acompanhamento da reação se processa por cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando como sistema de eluição: hexano (6:4) dioxano e como reveladora luz de U.V.

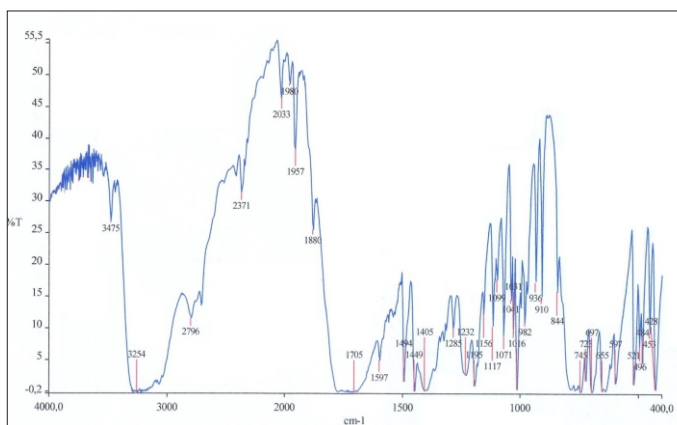


Figura 1: Espectro de Infravermelho da Fenitoína padrão (2).

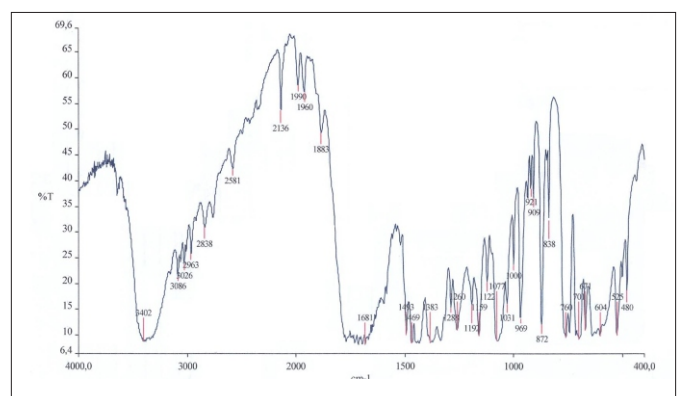


Figura 2: Espectro de Infravermelho da 3-hidroxi metil-fenitoína (3).

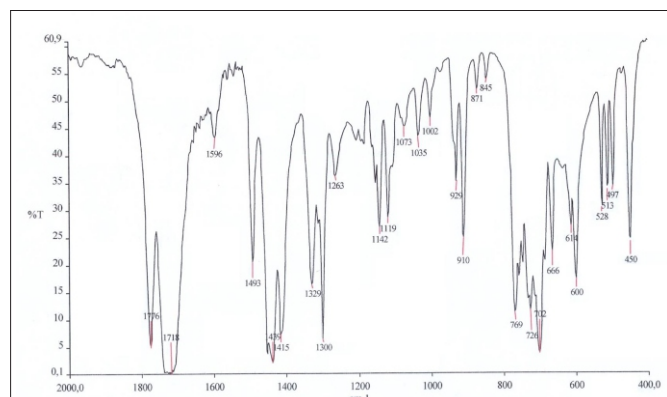


Figura 3: Espectro de Infravermelho da 3-Clorometil-fenitoína (4).

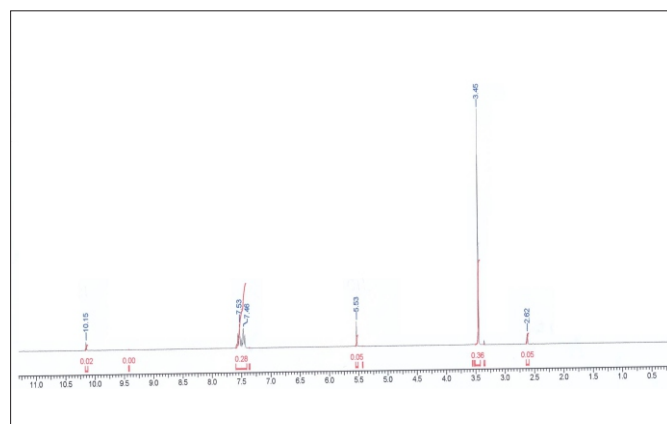


Figura 4: RMN H¹ do 3-Clorometil-fenitoína (4).

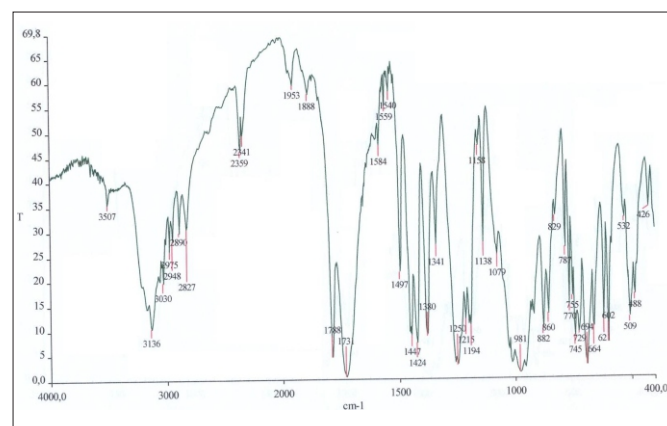


Figura 5: Espectro de Infravermelho do éster 3-hidroxi metil fenitoína dibenzilfosfato (6).

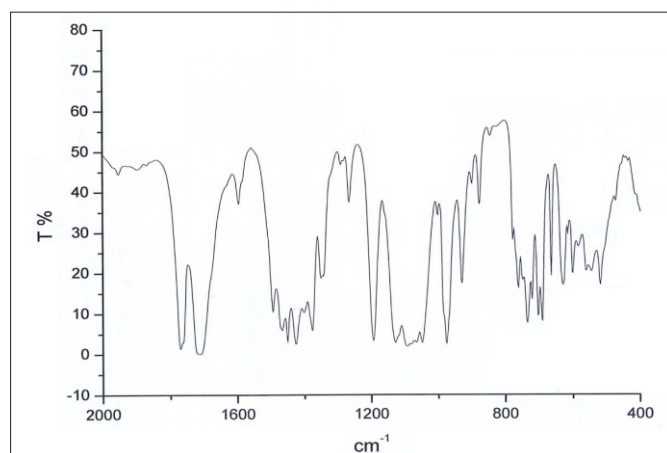


Figura 6: Espectro de Infravermelho da fosfenitoína disódica (1).

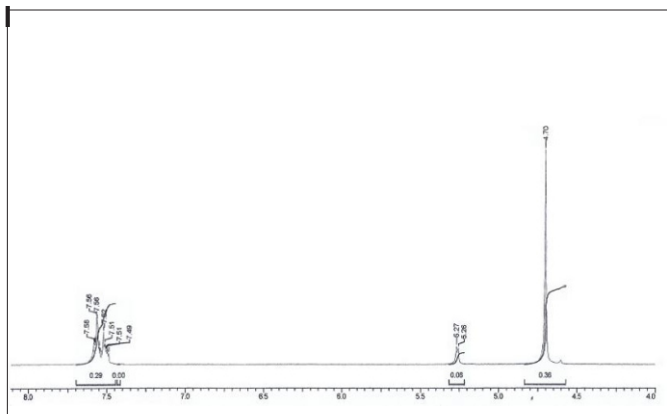


Figura 7: RMN H¹ da fosfenitoína disódica (1).

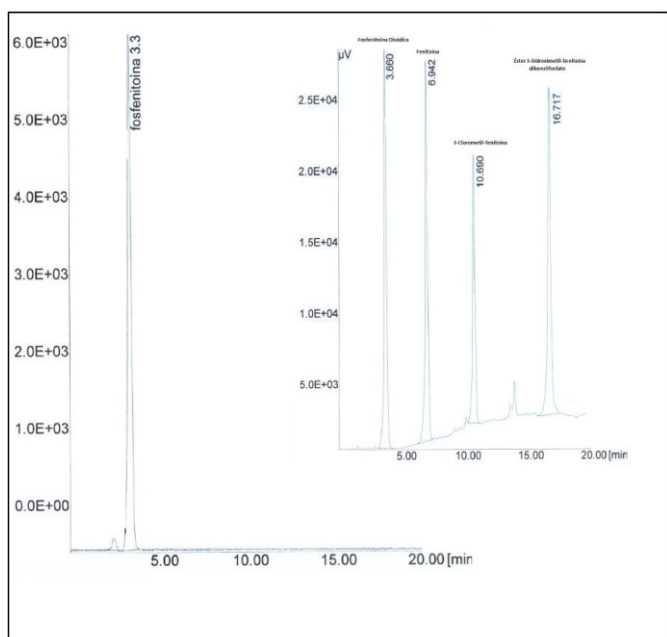


Figura 8: Cromatograma líquido de alta eficiência da fosfenitoína disódica (1).

CONCLUSÃO

A síntese da fosfenitoína disódica proposta neste trabalho foi concluída com sucesso. Realizaram-se algumas inovações nas etapas de síntese dos intermediários, como a utilização de líquidos iônicos, minimizando a utilização de solventes tóxicos o que acarreta em um processo mais seguro e um grande avanço para uma química mais sustentável. Além disso, podemos destacar a realização da etapa de hidrogenólise sem a utilização de pressão e hidrogênio o que acarretou, principalmente, em uma redução de custos operacionais.

AGRADECIMENTOS

À FAPERJ e a NORTEC QUÍMICA pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- AIDAN Neligan; J.W. Sander; The incidence and prevalence of epilepsy Institute of Neurology, Queen Square, London / **The incidence and prevalence of epilepsy**, 2012.
- DAVIS, E. M.; ELLIS, J. E.; KATONAK, D. A. **Dieters of phosphoric acid 2,5-dioxo-4,4-diphenyl-imidazolidin-1-ylmethyl ester**, 2001.
- DAVIS, E. M.; ELLIS, J. E.; KATONAK, D. A. **Process for the synthesis of dieters of phosphoric acid 2,5-dioxo-4,4-diphenyl-imidazolidin-1-ylmethyl ester**, 2001.
- EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. **Ionic liquids. Green solvents for the future**. 2000, 72, 1391.
- FALOMIR, S. P.; VIANNA, O. C.; MUNIZ, S. L.; SANTOS, J. V.; SANTOS, A. P.; CRUZ, M. S. **Processo para preparação de sal disódico do 5,5-difenil-[(3-fosfonoxi)metil]-2,4-imidazolidinediona**, 2007.
- KIRSCH, V. **Processes for the preparation of fosphenytoin and its salts**, 2005.
- MOHAMMAD, Ali; Inamuddin, Dr. **Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids**, 2012.
- Organização Pan-Americana da Saúde: **Opas ação contra doenças crônicas e mais acesso a medicamentos**, D.C., EUA, 26 á 30 de setembro de 2011.
- b Organização Pan-Americana da Saúde: Organização Mundial da Saúde. **Informe sobre La epilepsia em Latinoamérica**, 2008.
- QUIN, L. D.; JANKOWSKI, S. **Phosphorylation with monomeric metaphosphates**, 1994.
- ROBERTS, R. H.; DU, J. Davis, M. W. **Carisoprodol, Phenytoin and Fosphenytoin Articles and Methods**, 2009.
- STEHR, W.; LOEFFER, M., Morschhaeuser, R. **Process for the preparation of alk(en)ylphosphoric ester**

salts, 2006.

STELLA, V. J.; **A case for prodrugs: Fosphenytoin.**
1996, 19, 311.

UK Drug Information Pharmacists Group.

Fosphenytoin; March 1999.

VARIA, S.A.; SCHULLER, S.; SOAN, K.B.; STELA, V. J. J.

Pharmacol. Sci. 1984, 73, 1068.

ZINZER, H.; DERUNGS, G. Method for Producing
S o d i u m F o s p h e n y t o i n , 2 0 0 5

<<http://www.acs.org/gcipharmaroundtable>>

acessada em maio 2012.

Fotômetro com hardware de código fonte aberto “arduino”

Usb phothometer with open source hardware "arduino"

Antonio Cesar Godoy^{1*}, Rodrigo José de Oliveira² e Ricardo Schneider^{3*}

^{1*} Universidade Estadual de Maringá - Departamento de Química - Maringá - PR
quimicocesar@hotmail.com

² Universidade Estadual da Paraíba - Departamento de Química - Campina Grande - PB

^{3*} Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campus Toledo - Toledo, PR
rschneider@utfpr.edu.br

Submetido em 15/03/2017; versão revisada em 01/06/2017; aceito em 02/06/2017

Resumo

Neste trabalho, relatamos o desenvolvimento de um fotômetro USB de baixo custo com base em uma placa Arduino, plataforma *open source* baseado em um microcontrolador simples. Testado na redução do azul de metileno (MB) pelo borohidreto de sódio catalisada por um nanocompósito de nanopartículas de prata e vidro (AgNPs/vidro). O nanocompósito foi obtido pelo tratamento térmico de um vidro germano fosfato em atmosfera de gás hidrogênio por processo *bottom-up*. O nanocompósito proporcionou uma dispersão estável em água para as reações catalíticas. A redução de MB pelo borohidreto foi monitorada com uma taxa de 4,2 leituras / segundo pelo fotômetro USB proposto. A reação foi monitorada pela variação da transmitância em função do tempo. Um aumento da concentração de nanocompósito diminuiu o tempo da taxa de conversão máxima observada a partir de 309 s para 152 s para as concentrações nanocompósito 0,2 g L⁻¹ e 0,6 g L⁻¹, respectivamente.

Palavras-chave: Fotômetro; catálise por nanopartículas de prata; instrumentos customizados

Abstract

In this work, we report a low cost USB photometer development based on Arduino board, an open-source physical computing platform based on a simple microcontroller board. The USB photometer was tested on the methylene blue (MB) reduction by sodium borohydride catalysed by AgNPs/glass nanocomposite. The AgNPs/glass nanocomposite was obtained by thermal annealing of germanium phosphate glass under hydrogen atmosphere by bottom-up process. The AgNPs/glass nanocomposite provide a stable dispersion in water for catalytic reactions. For this purpose, the catalytic reaction for MB reduction was monitored with a rate of 4,2 reads/second by USB photometer proposed. The transmittance versus time plot yield a sigmoidal curve for all catalytic reactions studied. A nanocomposite concentration increase diminished the time of the maximum conversion rate observed from 309 s to 152 s for the nanocomposite concentrations 0,2 g L⁻¹ and 0,6 g L⁻¹, respectively.

Keywords: Photometer; silver nanoparticle catalysis; homemade instruments

INTRODUÇÃO

O monitoramento de reações químicas através da aquisição de dados, na maioria dos laboratórios, é realizado através de instrumentos que podem apresentar elevados custos financeiros. As técnicas espectroscópicas nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho são amplamente difundidas pela utilização de espectrofotômetros comerciais, sendo normalmente escolhidas para o monitoramento de reações químicas na pesquisa, indústria e ensino ((UNG; LIZ-MARZÁN e MULVANEY, 1999; JIANG *et al.*, 2005). Com o avanço da tecnologia e da instrumentação, técnicas mais elaboradas como ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia líquida/gasosa (e suas variantes) tornam-se cada vez mais comuns em laboratórios de pesquisa e no monitoramento de processos (HILLER *et al.*, 2010; FOLEY *et al.*, 2013).

O aumento da complexidade da instrumentação empregada – que possibilita, sem dúvidas, um aumento no entendimento dos mecanismos envolvidos – vem, normalmente, acompanhado de um aumento significativo no valor do equipamento/instrumentação. Já com os avanços tecnológicos em placas de aquisição de dados, o desenvolvimento de soluções *homemade* tornam-se possíveis (SOUZA *et al.*, 2011) . Além do custo ser muito menor, a construção dos dispositivos permite a customização do equipamento para aplicações específicas.

Nesse sentido, destacam-se as placas Arduino (Arduino, 2016) que apresentam um custo relativamente baixo e fácil acesso no mercado nacional e internacional. Dentre os modelos de placas Arduino, o microcontrolador Arduino Due permite a obtenção de dados com 12-bits de resolução na leitura das portas analógicas. Os microcontroladores Arduino possuem elevadas taxas de amostragem, permitindo o desenvolvimento de dispositivos para o monitoramento de osciladores (SOUZA *et al.*,

2011) , por exemplo.

Reações de redução do corante azul de metileno (MB) são citadas na literatura em longos tempos de 30 minutos (SOHRABNEZHAD *et al.*, 2010; SOHRABNEZHAD, 2011), e, nestes casos, a taxa de leitura obtida com espectrofotômetros comerciais pode ser empregada, pois permite a obtenção de uma quantidade de dados adequada. Reações de degradação de corantes, como o azul de metileno, empregando nanopartículas metálicas (Cu^0 , Ni^0 e Co^0) apresentam cinéticas de reação com poucos minutos (< 5 min)(SAHINER *et al.*, 2015).

O desenvolvimento de tecnologias eficientes e baratas para o acompanhamento de reações químicas, sejam para propostas didáticas ou industriais, constitui-se uma necessidade. Desta forma o objetivo deste trabalho é apresentar a construção de um fotômetro de baixo custo e considerável taxa de aquisição de dados. O dispositivo foi aplicado na reação modelo de degradação do corante MB catalisada por nanopartículas de prata (AgNPs) crescidas em matrizes vítreas. O fotômetro Arduino proposto é controlado e alimentado (5 V) por um computador convencional pela *universal serial bus* (USB).

MATERIAIS E MÉTODOS

Construção do fotômetro

O fotômetro foi construído utilizando um microcontrolador Arduino Due como leitor de dados e controlador. A leitura do sinal, para obtenção da transmitância ($T(\%)=I/I_0$, onde I_0 é a intensidade inicial do feixe, e I intensidade final), foi realizada por um LDR (CdSe) (*Light Dependent Resistor* marca *Tecnowatt*) com 1 cm de diâmetro. O valor de I_0 é obtido pela leitura do LDR com a cubeta preenchida com água destilada utilizada na preparação das soluções. O valor I_0 obtido nesta leitura é inserido e guardado no código Arduino para o cálculo da variável “*transmittance*” (Tabela 1).

Tabela 1

Programa Arduino de acionamento e leitura do fotômetro

Controle do fotômetro	
<code>#include <math.h></code>	<code>//biblioteca</code>
<code>int sensorPinA0 = A1;</code>	<code>//pino para leitura do LDR</code>
<code>int counter = 0;</code>	<code>//tempo</code>
<code>float sensorValueA0 = 0;</code>	<code>// valor do Sensor analógico</code>
<code>float sensorValueA0D = 0;</code>	<code>// valor do Sensor analógico desligado</code>
<code>int laser = 12;</code>	<code>//controle do laser – pino 12 do arduino</code>
<code>float dif;</code>	
<code>float val ;</code>	
<code>void setup() {</code>	
<code> Serial.begin(57600);</code>	
<code> pinMode(laser, OUTPUT);}</code>	
<code> void loop() {</code>	
<code> counter++;</code>	<code>//contador de leituras (acumulativo)</code>
<code> analogReadResolution(12);</code>	<code>//resolução Arduino Due</code>
<code> digitalWrite(laser,HIGH);</code>	<code>// liga o laser</code>
<code> delay(10);</code>	<code>//atraso</code>
<code> sensorValueA0 = analogRead(sensorPinA0);</code>	<code>//leitura do LDR com laser ligado</code>
<code> delay(10);</code>	<code>//atraso</code>
<code> digitalWrite(laser,LOW);</code>	<code>//desliga o laser</code>
<code> delay(200);</code>	<code>//atraso</code>
<code> sensorValueA0D = analogRead(sensorPinA0);</code>	<code>//leitura do LDR com laser desligado</code>
<code> dif = sensorValueA0D - sensorValueA0;</code>	<code>//diferença do LDR ligado e desligado</code>
<code> float i0=3890;</code>	<code>// I ntensidade medida para cubeta preenchida com</code>
	<code> água destilada</code>
<code> transmittance = (dif / i0)*100</code>	<code>//valor da T(%)</code>
<code> Serial.print(transmittance);</code>	<code>//impressão dos valores no terminal</code>
<code> Serial.print(",");</code>	<code>//separador de dados</code>
<code> Serial.println(counter);</code>	<code>//imprime o número da leitura</code>
<code> delay(15);}</code>	<code>//tempo para nova leitura</code>

A Figura 1 apresenta a representação esquemática do dispositivo proposto.

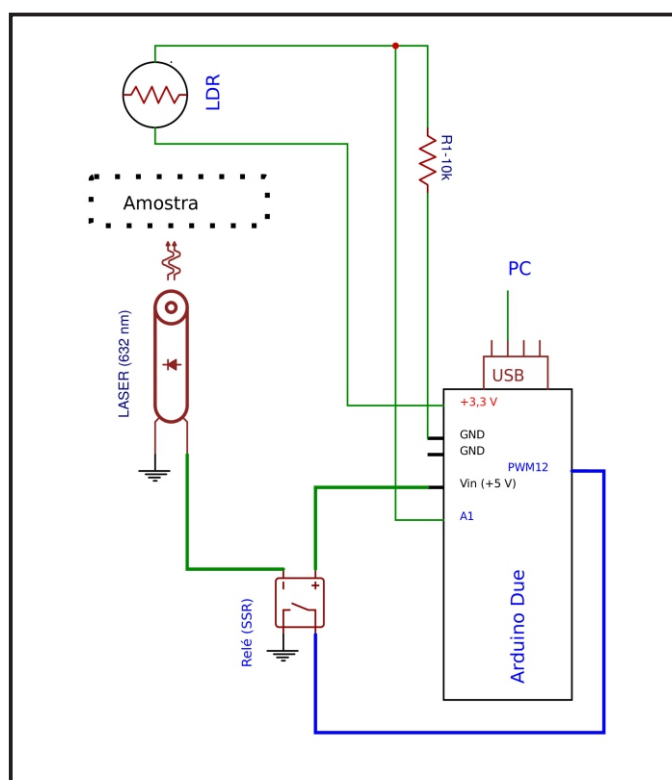


Figura 1: Representação esquemática do fotômetro

O LDR possui sua resistência convertida para tensão com uma alimentação de 3,3 V e sua leitura é realizada pela porta analógica do Arduino. O LDR é alimentado pela placa Arduino Due, conectado ao microcomputador pela porta “Native USB” do microcontrolador.

O laser (Shenzhen Light Point Technology Co., Ltd.) que opera em comprimento de onda de 632 nm é acionado por um relé SSR (Solid State Relay marca Omron Industrial), que é alimentado com +5 V da placa Arduino. O relé é chaveado pelo pino PWM 12 (Pulse Width Modulation) do Arduino (ver Tabela 1), permitindo a ação de ligar e desligar o laser. Para cada ponto do gráfico obtido, o LDR é monitorado com o laser ligado e desligado. O valor da leitura do LDR obtido com o laser desligado é realizado para obtenção do valor do ruído elétrico do dispositivo proposto. Este valor é descontado do valor da leitura do LDR com o laser ligado e a diferença fornece o valor de I , que quando dividido por I_0 e multiplicado

por 100 fornece o valor da transmitância. Todas as leituras são realizadas com uma resolução analógica de 12 bits no pino A1 da placa Arduino. A frequência de leitura e tempos de atraso usados no programa para controle do fotômetro foram obtidas por um osciloscópio PicoScope 2205 da marca Pico Technology.

Reagentes e soluções

As amostras vítreas para obtenção das nanopartículas de prata (AgNP) foram preparadas pesando-se as massas previamente definidas dos reagentes de partida em função das proporções molares, mantendo a relação $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{GeO}_2 = 2$ e com adição de 3% de Al_2O_3 . A obtenção das AgNPs foi realizada com a dopagem do vidro com 3% de Ag_2O . Os reagentes de partida foram homogeneizados em almofariz de ágata e transferidos para um cadinho de Pt/Au. A mistura foi levada à fusão em forno resistivo a 1050 °C por 1 hora. Após o período da fusão, o material fundido foi submetido a um choque térmico ao ser vertido em um molde de grafite à temperatura do laboratório (22 °C).

Para a obtenção do nanocompósito AgNP/vidro pelo processo *bottom-up*, as amostras foram trituradas em almofariz de ágata e passadas por uma peneira de 325 mesh (44 microns). Posteriormente o pó do vidro foi submetido ao tratamento térmico a 150 °C em atmosfera de H_2 (g), que atua como agente redutor dos íons prata na matriz vítrea, com fluxo de 50 mL min⁻¹ durante 5 minutos. As dispersões do nanocompósito AgNP/vidro para os testes catalíticos foram preparadas com 5, 10 e 15 mg do nanocompósito em 25 mL de água destilada, fornecendo concentrações de 0,2 g L⁻¹, 0,4 g L⁻¹ e 0,6 g L⁻¹, respectivamente. A ausência de atividade catalítica da matriz vítrea foi observada com a preparação de uma dispersão com 15 mg do vidro sem adição do dopante Ag_2O em 25 mL de água para a reação de degradação.

As análises de difração de raios-x (DRX) de pó

foram realizadas com as amostras pulverizadas (granulometria de 325 mesh) cuidadosamente prensadas num suporte plano apropriado, para evitar a indução de possíveis orientações aos grãos. As aquisições dos difratogramas foram feitas no intervalo de 2θ (°) de 20° a 80°, com passo de 0,02° e tempo de integração de 1 segundo por ponto. Os difratogramas de pó foram obtidos em um difratômetro de raios-X Rigaku utilizando a linha K_α do Cu.

Os testes catalíticos foram realizados com adição de 1 mL da dispersão do nanocompósito nas concentrações avaliadas em 5 mL de uma solução do corante azul de metileno (MB) $5,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em uma cubeta cilíndrica (24 mm de diâmetro) de 8 mL. Em seguida a cubeta foi inserida no fotômetro proposto e a leitura iniciada.

Após 50 segundos de leitura, 1 mL da solução de borohidreto de sódio com concentração de $2,00 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ foi adicionado à cubeta com o nanocompósito e o corante e homogeneizado com barra magnética. Todas as soluções e dispersões foram obtidas com água destilada. Os gráficos e ajustes numéricos das curvas de transmitância em função do tempo foram realizados com o programa GNU Octave versão 4.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O LDR caracteristicamente apresenta uma diminuição na resistência com o aumento da intensidade de radiação. A Figura 2 apresenta os sinais obtidos do sensor LDR e do terminal positivo do *laser* pelo osciloscópio. Quando o *laser* é acionado pelo relé (tensão no terminal positivo aproxima-se de +5 V) a resistência do LDR diminui e o valor obtido pelo comparador aproxima-se de 0 V. Ao contrário, quando o *laser* é desligado (tensão no terminal positivo aproxima-se de +0 V) a resistência aumenta e o valor obtido na leitura do LDR aproxima-se de 3,3 V.

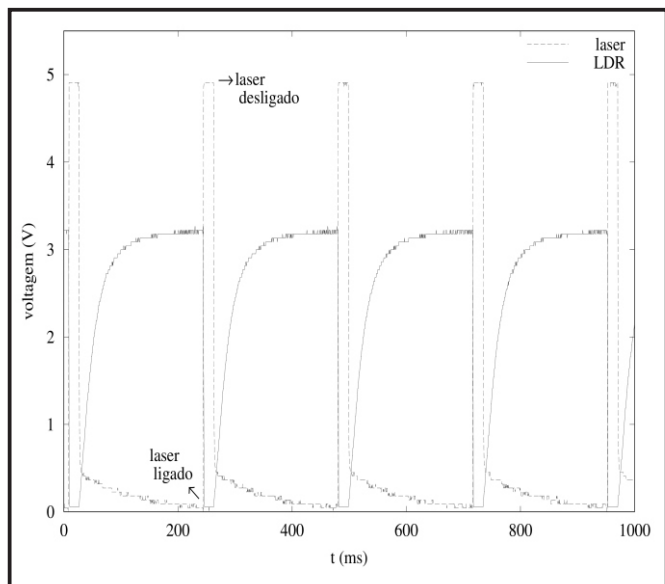


Figura 2: Potencial elétrico no LDR e no laser nas funções ligado e desligado do laser.

A dependência da resistência com a intensidade luminosa é utilizada para monitorar a intensidade de absorção do feixe do *laser* pela solução do corante. Devido ao tempo de decaimento dos elétrons da banda de condução para banda de valência, o sinal do LDR, que é construído por um semicondutor, apresenta um perfil curvo. Este perfil de decaimento influencia diretamente os valores do desvio padrão das leituras em uma transmitância de 100%, embora exista uma resolução teórica de 4096 (12 bits), uma resolução típica de 3890 níveis é normalmente obtida nas condições experimentais utilizadas.

Leituras da intensidade da radiação quando o perfil não está estabilizado geram desvios acentuados, apesar de um ganho na taxa de leitura. Desta forma, os tempos de atraso no programa Arduino (Tabela 1) foram escolhidos buscando-se um menor valor do desvio padrão e um valor considerável de taxa de leitura.

Os tempos de atraso utilizados no programa da Tabela 1 fornecem uma transmitância média de 100,18 com desvio padrão de $\pm 0,0343$. Este valor permite que o fotômetro monitore a mudança de absorção da radiação do *laser* pela solução de MB com uma taxa de 4,2 leituras/segundo, que é

adequada para reações que possuem tempos de reação em poucos segundos, por exemplo.

A Figura 3 apresenta o espectro de absorção UV-vis da dispersão aquosa do nanocompósito. O *laser* opera em 632 nm, dentro da faixa de absorção do MB, conforme a Figura 3(b). Pode ser observado um pico de absorção em 401 nm referente à ressonância de plásmons de superfície (SPR) das AgNPs. O mínimo de absorção em ~ 320 nm é característico da prata metálica e é atribuída a transições interbanda (JIANG *et al.*, 2005; FLORENTINO *et al.*, 2010). O nanocompósito Ag/Vidro em dispersão aquosa foi utilizado como catalisador na reação de redução do corante azul de metileno. O caráter metálico das nanopartículas de prata foi confirmado pela técnica de difratometria de raios-X (Figura S1 no material suplementar).

Para avaliar a performance do fotômetro construído com a placa Arduino Due, a reação modelo de redução do corante azul de metileno pelo borohidreto de sódio catalisada por Ag/Vidro foi escolhida. A Figura 4 apresenta as curvas de redução do corante azul de metileno na presença do nanocompósito Ag/Vidro (Figura S1 no material suplementar) e NaBH_4 . A redução pode ser monitorada facilmente pela mudança da intensidade da banda de absorção do corante (Figura 3). Para o fotômetro proposto, a seleção do *laser* em 632 nm foi utilizada para coincidir com a posição da banda de absorção do MB e ser distante da banda de SPR das nanopartículas de prata (Figura 3). Observa-se que outros corantes podem ser monitorados pela simples mudança do *laser* (ou LED) para um comprimento de onda que o corante/molécula de interesse apresente absorção.

A presença de nanopartículas de prata é essencial para o progresso da reação de redução na presença do agente redutor borohidreto de sódio. A redução do MB somente na presença de NaBH_4 é desprezível (JIANG *et al.*, 2005). Este fato foi também observado em nossos experimentos de redução com o vidro não dopado com íons prata

(Figura 4(d)). É importante destacar que o nanocompósito Ag/Vidro, quando em água, sofre lenta solubilização, levando à liberação das AgNPs para o meio solvente. A presença de prata livre no solvente dificulta sua recuperação ao final da reação, mas, para o objetivo deste trabalho, é o sistema mais adequado, uma vez que a AgNP livre da matriz possui maior área superficial livre para promover a reação desejada.

Uma das principais vantagens da montagem de um fotômetro Arduino é sua considerável taxa de aquisição de dados (quantidade de pontos que podem ser obtidos em um intervalo de tempo), permitindo o acompanhamento de reações relativamente rápidas.

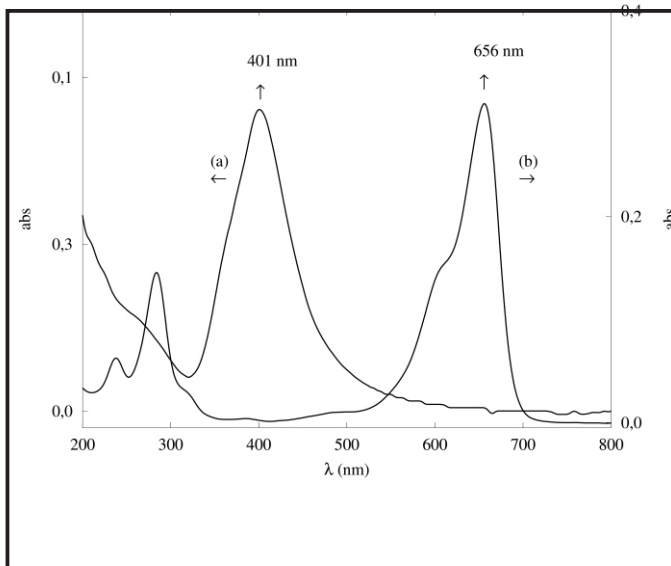


Figura 3: Espectro de absorção UV-vis típico para (a) nanopartículas de prata obtidas com tratamento térmico de 150°C por 5 minutos em atmosfera de H₂(g) e removidas em água (b) solução aquosa do MB 5,00x10⁻⁶ mol L⁻¹

Quando a absorção do corante MB é monitorada em função do tempo de reação, observa-se uma curva sigmoide (Figura 4(a-c)) indicando que a reação catalítica possui um tempo de indução (JIANG et al., 2005) Após o período de indução, a reação de redução acontece em alguns segundos, por volta de 47 segundos. O dispositivo proposto permite 4,2 leituras s⁻¹, sendo adequado

para o monitoramento da redução do MB nas condições avaliadas e com uma elevada quantidade de pontos. Observa-se que, com a quantidade de leituras por segundo obtida na configuração atual, o dispositivo proposto pode ser aplicado a reações que acontecem em alguns poucos segundos, e mesmo assim assegurar uma quantidade de pontos adequada para ajustes numéricos subsequentes.

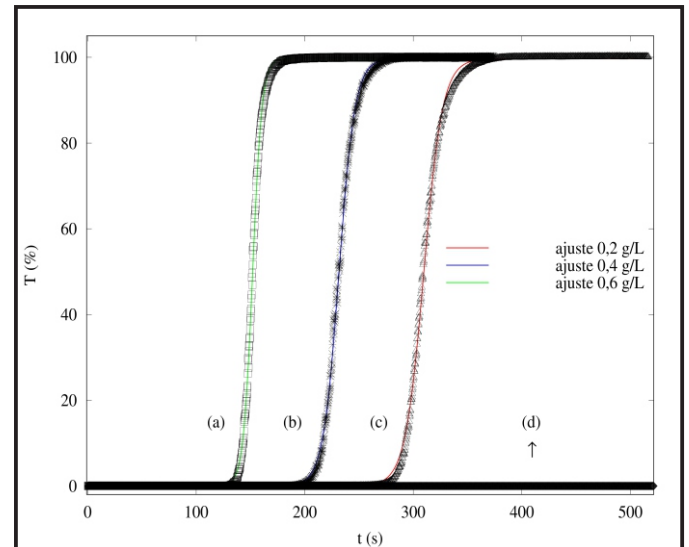


Figura 4 Curvas de degradação do corante azul de metileno obtidas com o fotômetro proposto. Concentração em g L⁻¹ (AgNPs). (a) 0,6 (b) 0,4 (c) 0,2 e (d) 0,6 (vidro sem dopante). As curvas em vermelho, azul e verde apresentam os ajustes para as curvas (c), (b) e (a), respectivamente.

O vidro com adição de íons prata apresenta efeito catalítico no processo de redução do MB pelo borohidreto de sódio, e o perfil de degradação pode ser ajustado pela equação 1:

$$f(t) = \frac{\alpha}{1 + \beta \cdot e^{-\gamma \cdot t}} \quad (1)$$

A Figura 4 apresenta o ajuste da transmitância em função do tempo de reação com uma função sigmoide (Equação 1) para as reações catalíticas nas concentrações avaliadas no estudo.

A Tabela 2 apresenta os valores das constantes (α , β e γ) utilizadas para o ajuste

da transmitância em função do tempo com a Equação 1. Com os valores das constantes é possível obter o tempo em que a taxa de conversão (redução do corante MB) é máxima nas condições experimentais do sistema. O ponto de inflexão da curva sigmoide representa a posição da taxa máxima de variação da função, taxa máxima de conversão. Para uma função sigmoide do tipo logística, adotada neste trabalho, a posição do ponto de inflexão (t_{max}) é dada pela equação 2.

$$t_{max} = \frac{1}{\gamma} \ln(\beta) \quad (2)$$

Tabela 2

Valores das constantes da função sigmoide (Equação 1) obtidas no ajuste numérico das curvas de degradação catalítica (Figura 4)

Concentração (g L ⁻¹)	α	$\beta(x10^{15})$	γ
0,2	99,645	4,2115	0,11616
0,4	99,726	4,6007	0,13585
0,6	99,833	2,1180	0,23216

A Figura S2 (material suplementar) apresenta os tempos da taxa de conversão máxima obtidos com a equação 2 em função da concentração de catalisador avaliada.

O aumento da quantidade de catalisador gera um menor tempo para taxa de conversão máxima, redução de 309 s para 152 s para as concentrações de 0,2 g L⁻¹ e 0,6 g L⁻¹, respectivamente. Existe uma relação linear entre a concentração do catalisador e o tempo para taxa máxima de conversão (Figura S2 no material suplementar). Em concentrações elevadas do catalisador a quantidade de nanopartículas de prata presente é maior e mais sítios estão disponíveis para promover a reação.

A utilização da placa Arduino para o desenvolvimento do fotômetro permite além do

monitoramento do sistema, no nosso caso da redução do corante MB, o acionamento de atuadores industriais que habilitam sua aplicação no controle de processos industriais. O sensor utilizado ou a fonte luminosa, no caso um *laser* na região do vermelho, podem ser modificados por outros componentes que permitam o monitoramento de compostos específicos. A liberdade de mudança no código torna possível o desenvolvimento de sistemas dedicados para a necessidade do usuário com baixos custos de implementação na maioria dos casos. A soma total dos valores dos componentes do dispositivo proposto não ultrapassou o valor de oitenta reais e sem dificuldade de acesso no mercado nacional.

CONCLUSÃO

O fotômetro USB proposto permite a obtenção de dados com uma taxa de 4,2 leituras/segundo que é adequada para cinéticas de reação que se desenvolvem em poucos segundos. O valor utilizado para o desenvolvimento do dispositivo é baixo e com componentes que podem ser encontrados facilmente no mercado nacional. A alimentação, monitoramento e processamento dos dados no fotômetro são totalmente realizados pela porta USB do computador facilitando desta forma sua instalação e locomoção. A plataforma Arduino é de código aberto e não gera custos para sua implementação, além de permitir o desenvolvimento de programas dedicados para a aplicação desejada.

O fotômetro USB apresentou uma grande quantidade de dados obtidos para reações catalíticas utilizando nanocompósito AgNPs/vidro. As curvas de degradação do corante azul de metileno foram ajustadas com uma função sigmoide e o aumento da concentração do nanocompósito fornece uma diminuição do tempo necessário para taxa máxima de conversão, degradação do corante azul de metileno pelo NaBH₄ catalisada com o nanocompósito AgNPs/vidro.

REFERÊNCIAS

Arduino. Disponível em: <<http://www.arduino.cc>>.

Acesso em: 15/06/2016.

FLORENTINO, H. O.; BISCARO, A. F. V. .; PASSOS, J. R. S. Funções sigmoidais aplicadas na determinação da atividade metanogênica específica - AME. **Revista Brasileira de Biometria**, v. 28, n. 1, p. 141–150, 2010.

FOLEY, D. A.; WANG, J.; MARANZANO, B.; et al. Online NMR and HPLC as a reaction monitoring platform for pharmaceutical process development. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 19, p. 8928–8932, 2013.

HILLER, W. et al. Online size exclusion chromatography-NMR for the determination of molar mass distributions of copolymers. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 19, p. 8244–8250, 2010.

JIANG, Z.-J.; LIU, C.-Y.; SUN, L.-W. Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, p. 1730–1735, 2005.

SAHINER, N.; SAGBAS, S.; AKTAS, N. Very fast catalytic reduction of 4-nitrophenol, methylene blue and eosin Y in natural waters using green chemistry:

p(tannic acid)–Cu ionic liquid composites. **RSC Adv.**, v. 5, n. 24, p. 18183–18195, 2015. Royal Society of Chemistry.

SOHRABNEZHAD, S. Study of catalytic reduction and photodegradation of methylene blue by heterogeneous catalyst. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 81, n. 1, p. 228–235, 2011. Elsevier B.V.

SOHRABNEZHAD, S.; POURAHMAD, A.; RAKHSHAEI, R.; RADAEE, A.; HEIDARIAN, S. Catalytic reduction of methylene blue by sulfide ions in the presence of nanoAIMCM-41 material. **Superlattices and Microstructures**, v. 47, n. 3, p. 411–421, 2010. Elsevier Ltd.

SOUZA, A. R. DE; PAIXÃO, A. C.; UZÊDA, D. D.; et al. A placa Arduino: uma opção de baixo custo para experiências de física assistidas pelo PC. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 33, n. 1, p. 01–05, 2011.

UNG, T.; LIZ-MARZÁN, L. M.; MULVANEY, P. Redox Catalysis Using Ag @ SiO₂ Colloids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 6770–6773, 1999.

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>.



SINDIQUIM/RS

**Conduzindo o desenvolvimento da
Indústria Química do Rio Grande do Sul**

Atualmente nossas indústrias estão comprometidas com a sustentabilidade do planeta através da Química Verde que provém da natureza e de onde surge a química para o nosso cotidiano.



SINDICATO DAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS NO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL

Avenida Assis Brasil, 8787 – Sistema FIERGS/CIERGS

Fone: (51) 3347-8758 – Fax: (51) 3331-5200 – CEP 91140-001 – Porto Alegre – RS

e-mail: sindiquim-rs@sindiquim.org.br – site: www.sindiquim.org.br