Ano 86 Nº 758 1º trimestre de 2018
ISSN: 23581697

Revista de Química Industrial

Edição Eletrônica 16 do Nº 758

RenovaBio
Próximos Passos

ABQ lança evento sobre águas ENHTEC

Geração de Energia

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA

16º

Simpósio Brasileiro de Educação Química

SIMPEQUI

6 a 8
agosto
2018

Submissão de Trabalhos
15 março a 28 junho
2018

Centro de Eventos
Hotel Novo Mundo
Flamengo
Rio de Janeiro

www.abq.org.br/simpequi

Sumário

ISSN: 2358-1697
Revista de Química Industrial
Ano 86 Nº 758 1º trimestre de 2018
Edição Eletrônica 16

1 Sumário

2 Expediente

3 Editorial

4 Aconteceu
RenovaBio - Próximos Passos

6 Capa
Geração de Energia

12.1 Caderno de Química Verde

13 Acontecendo
ABQ Lança Evento sobre Águas

14 Pioneiros da Química:
Luiz Gonzaga Cavalcanti P. da Carvalheira
Carlos Eugênio Nabuco de Araújo Junior

20 Aconteceu na RQI

24 Agenda

Artigos Técnicos

25 Utilização de fotocatálise heterogênea para a degradação de contaminantes emergentes: cloridrato de norfloxacino
Use of heterogeneous photocatalysis for degradation of emerging contaminants: norfloxacin hydrochloride

36 Síntese do biodiesel a partir de blendas de óleo residual e óleo de farelo de arroz por irradiação no micro-ondas através de rota metílica
Synthesis of biodiesel from residual oil blends and rice bran oil by irradiating in the microwave through a methyl route

44 Avaliação das propriedades da semente de mendubi-guaçu (*sterculia striata*) como matéria prima para produção de biodiesel
Evaluation of mendubi-guaçu (sterculia striata) seed properties as raw material for biodiesel production

53 Simulação da produção de hidrogênio industrial e gás de síntese via gás natural utilizando o *software aspen hysys*
Simulation of industrial hydrogen and syngas production via natural gas using aspen hysys software

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. Classificada no WebQualis da CAPES nas áreas de Ciências Agrárias (B5), Ciências Ambientais (B5), Direito (B4), Engenharias I (B4), Engenharias II (B4), Engenharias III (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

© 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 3ª capa e no portal www.abq.org.br/rqi.

Associação Brasileira de Química
Utilidade Pública Federal Decreto 33.254 de 08/07/1953
Mantida Decreto de 27/05/1992 (DOU Seção I - 28/05/1992)

Sede Própria: Avenida Presidente Vargas, 633 - Sala 2208
20071-004 - Rio de Janeiro - RJ
Tel / Fax: +55 21 2224-4480
e-mail: secretaria@abq.org.br
www.abq.org.br

Missão: *Promover e apoiar, junto à sociedade em geral, discussões e ações estratégicas para a difusão da Química e áreas afins, nos campos da ciência, da educação, da tecnologia e da inovação, por meio de visão sistêmica e integrada ao meio ambiente e ao desenvolvimento sustentável, visando à melhoria da qualidade de vida.*

Visão: *Ser uma entidade reconhecida em âmbito nacional e internacional, destacando-se no cenário científico e tecnológico, fundamentada na ética e na excelência de suas práticas.*

Diretoria (mandato dezembro 2017 a novembro de 2019)

Presidente	Maria de Fátima V. de Moura
presidencia@abq.org.br	
Vice-Presidente	Silvana Carvalho de S. Calado
silcalado@yahoo.com.br	
Diretor Administrativo	Henrique Eduardo B. da Silva
hebsquim@globo.com	
Diretor Financeiro	Luis Carlos Abreu Gomes
luisabq.gomes@gmail.com	
Diretor de Ass. Internacionais	Agnaldo Arroio
agnaldoarroio@yahoo.com	
Diretor de Ass. Olimpíadas	Sergio Maia Melo
obquimica@gmail.com	
Diretor de Educação	Jorge Cardoso Messeder
jorge.messeder@gmail.com	
Diretor de Eventos	Airton Marques da Silva
airton.marques@uece.br	
Diretor de Relac. Interno	Jean Carlo Antunes Catapreta
jcac889@hotmail.com	
Diretor Técnico-Científico	Robério Fernandes A. de Oliveira
roberio@skydome.net	

Diretores Regionais (mandato dezembro 2017 a novembro de 2019)

Centro-Oeste	Renato Candido da Silva
renatocandido_1@hotmail.com	
Nordeste	Marciano Henrique de L. Neto
marcianohln@gmail.com	
Norte	Ana Carolina Duarte
ana.carolina@crq14.org.br	
Sudeste	Frederico Anderson P. Schoene
fapschoene@gmail.com	
Sul	Elsa Lesaria Nhuch
enhuch@gmail.com	

Coordenação, Gerencia e Secretaria

Coordenadora de Cursos	Adriana dos Santos Lopes
cursos@abq.org.br	
Gerente de Eventos	Celso Augusto Fernandes
abqeventos@abq.org.br	
Secretaria Geral	Fabrício Antonio Costa
secretaria@abq.org.br	

Editorial

Julio Carlos Afonso

Um novo ano, novas perspectivas se abrem para a nossa quase nonagenária Revista de Química Industrial. Primeiro, o expediente foi mudado, apresentado a partir de agora, com destaque a organização da ABQ – sua missão, visão, Diretoria, Diretores Regionais, Coordenação, Gerência e Secretaria. O sumário passa a abrir os números da Revista, enquanto o Editorial segue o expediente. Em seguida, a seção "Pioneiros da Química" traz, literalmente, dois personagens marcantes – um químico de forte impacto regional (nordeste), Luiz Gonzaga Cavalcanti Pinto da Carvalheira, e outro cuja atuação marcou profundamente a história da ABQ e dos profissionais da química no país no século XX – Carlos Eugênio Nabuco de Araújo Júnior. Ler os textos a respeito dessas personalidades é como viajar no tempo para conhecer a batalha da difusão da química em nossa sociedade. Viagem no tempo que você prossegue ao olhar o que aconteceu de relevante na química brasileira na seção "Aconteceu na RQI".

Novidades permeiam os eventos promovidos pela ABQ, no que tange à periodicidade e à proposição de novas atividades de grande relevância para os profissionais da química, como se pode notar em uma matéria dedicada a esse assunto. Por falar em eventos, a ABQ esteve presente como observadora em um evento sobre o RenovaBio (Política Nacional de Biocombustíveis); um relato é apresentado nesta edição. Por falar em biocombustíveis, a matéria de capa aborda o tema "Geração de Energia", na qual o renomado pesquisador Alexandre Salem Szklo fala sobre diversas perspectivas sobre a matriz energética brasileira e mundial. O tema energia é recorrente nesta Revista desde seus primórdios.

O presente número ainda contém quatro trabalhos, todos eles acessados gratuitamente pelo portal da Revista. Esta vem sendo procurada como uma opção para publicação de pesquisas dos mais variados campos da química e mesmo áreas correlatas, atestado pelo aumento significativo no número de trabalhos publicados nos últimos três anos. Segundo dados extraídos da Plataforma Sucupira da CAPES, a RQI continua classificada pelos seguintes comitês: Interdisciplinar, Engenharias I, Engenharias II e Direto (estrato B4), Ciências Agrárias, Ciências Ambientais, Engenharias III e Química (estrato B5).

A RQI é uma revista em contínua e permanente evolução. Eis um veículo, ao mesmo tempo tradicional e moderno, uma porta de entrada para o maravilhoso mundo da Química.

RQI: a memória, o presente e o futuro da química aplicada no Brasil passam por aqui!

Agradecimento

O Editor da RQI aproveita este momento para agradecer a todos os assessores dos trabalhos submetidos à Revista ao longo do último ano. Além dos membros do Conselho Editorial, são devidos agradecimentos aos seguintes profissionais: Cláudio Cerqueira Lopes (UFRJ); Cleydson Breno Rodrigues dos Santos (UNIFAP); Débora França de Andrade (UFRJ); Elba Pereira da Silva Bom (UFRJ); Elizabeth da Silva Figueiredo (INT); Emerson Schwingel Ribeiro (UFRJ); Erika Cristina G. Aguieiras (UFRJ); Estêvão Freire (UFRJ); Fabiana Valéria da Fonseca (UFRJ); Fernanda Veronesi Marinho Pontes (UFRJ); Jamal da Silva Chaar (UFAM); Jéssica Frontino Paulino (UFRJ); Marlice Aparecida Sipoli Marques (UFRJ); Paula Fernandes de Aguiar (UFRJ); Ricardo Cunha Michel (UFRJ); Ricardo Felipe Alves Moreira (UNIRIO); Sidnéa Cordeiro de Freitas (EMBRAPA); Virgínia Verônica de Lima (UFRJ)

RenovaBio Próximos passos

No dia 1° de fevereiro, no auditório do Centro Cultural da Fundação Getúlio Vargas (FGV), realizou-se o encontro "RenovaBio - Próximos Passos", organizado pela FGV Energia, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, e pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) do Ministério das Minas e Energia (MME). O evento teve apoio institucional do próprio MME. A ABQ se fez presente por meio do Editor da Revista de Química Industrial, Prof. Júlio Carlos Afonso, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Audiência grande

Durante as mais de 4 h de duração, mais de 300 pessoas lotaram o auditório, representado por profissionais não só da academia, mas também investidores, membros de ONGs e de órgãos ligados ao meio ambiente, imprensa, políticos e observadores internacionais. Todos tiveram a oportunidade de conhecer detalhes do RenovaBio e das ações em curso para a sua implementação, consolidação e regulamentação.

No encontro foram apresentadas as principais iniciativas a serem adotadas pelo MME, ANP e EPE para viabilizar a implementação do RenovaBio, instituído pela Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017 (http://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2017/lei-13576-26-dezembro-2017-786013-publicacaooriginal-154631-pl.html).

O RenovaBio é um programa do Governo Federal para expandir a produção de biocombustíveis no Brasil, baseada na previsibilidade, na sustentabilidade ambiental, econômica e social, e compatível com o crescimento do mercado. Essa iniciativa tem como objetivos: a) Contribuir para o atendimento aos compromissos do Brasil no âmbito do Acordo de Paris sob a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima; b) Contribuir com a adequada relação de eficiência energética e de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, na comercialização e no uso de biocombustíveis; c) Promover a adequada expansão da produção e do uso de biocombustíveis na matriz energética nacional, com ênfase na regularidade do abastecimento de combustíveis; d) Contribuir com previsibilidade para a participação competitiva dos diversos biocombustíveis no mercado nacional de combustíveis.

Lançado em dezembro de 2016, o RenovaBio foi submetido à consulta pública no primeiro trimestre de 2017, e em junho suas diretrizes foram aprovadas pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE).

Ele vai ao encontro do Acordo do Clima de Paris e atende a alguns compromissos do Brasil como o de cortar as emissões de gases causadores do efeito estufa.

A abertura do evento contou com a presença do Secretário de Petróleo e Gás do MME, Márcio Félix, que declarou; "Que a minuta do decreto, que é o coração da governança do RenovaBio, ainda vai ser debatida no governo, com a sociedade, até que ela possa chegar em junho." E ainda comentou que os biocombustíveis são a única fonte renovável de retenção líquida de CO_2 a partir da fixação do carbono.

Marcio Félix

Felipe Kury, diretor da ANP, falou na abertura do evento e ressaltou também a importância do programa para a economia: "o RenovaBio é uma grande oportunidade para o País em termos de geração de emprego, desenvolvimento econômico e ampliação da renda em diversas regiões. Os biocombustíveis terão cada vez mais uma presença firme em nossa matriz energética."

O evento teve como painelistas: o Diretor Superintendente da União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene (Ubrabio), Donizete Tokarski; a Presidente da União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA), Elizabeth Farina; o Diretor da ANP, Aurélio Amaral; a Pesqusiadora da FGV Energia, Tamar Roitman; o Diretor de Estudos do Petróleo, Gás e Biocombustíveis da EPE, José Mauro Coelho.

Donizete Tokarski destacou que "O RenovaBio vai muito além de uma política para o setor de biocombustíveis. É uma política de Estado que trata do meio ambiente, desenvolvimento socioeconômico, investimento em inovação e cuidado com a saúde pública".

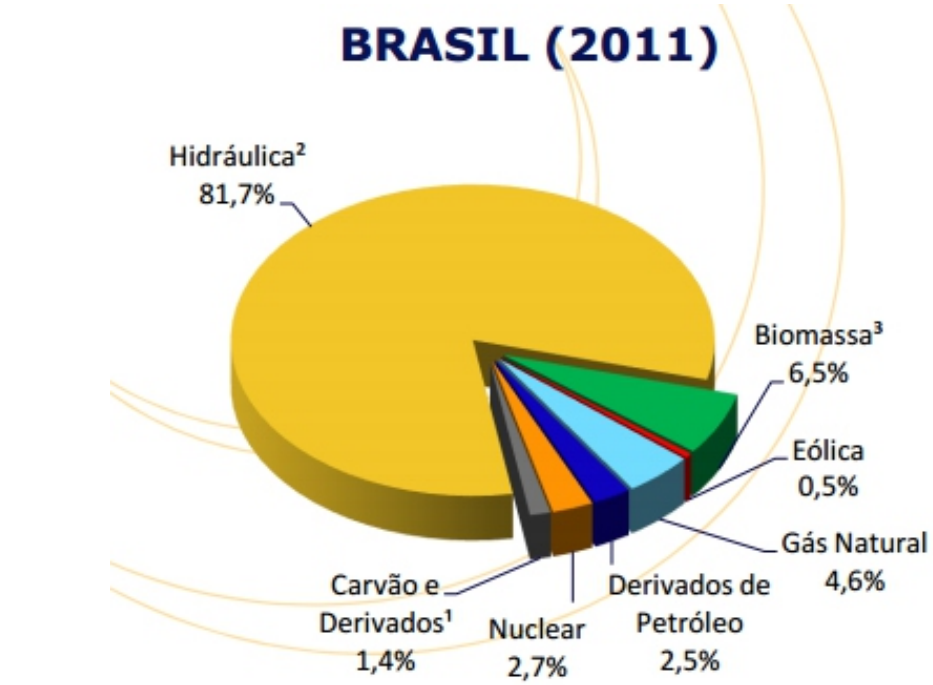
José Mauro Coelho, falou da participação da EPE e agradeceu à sua equipe integrada por profissionais de expertises distintas. Ele também destacou os Modelos Matemáticos da EPE, que têm por objetivo subsidiar o MME em aspectos relacionados ao RenovaBio.

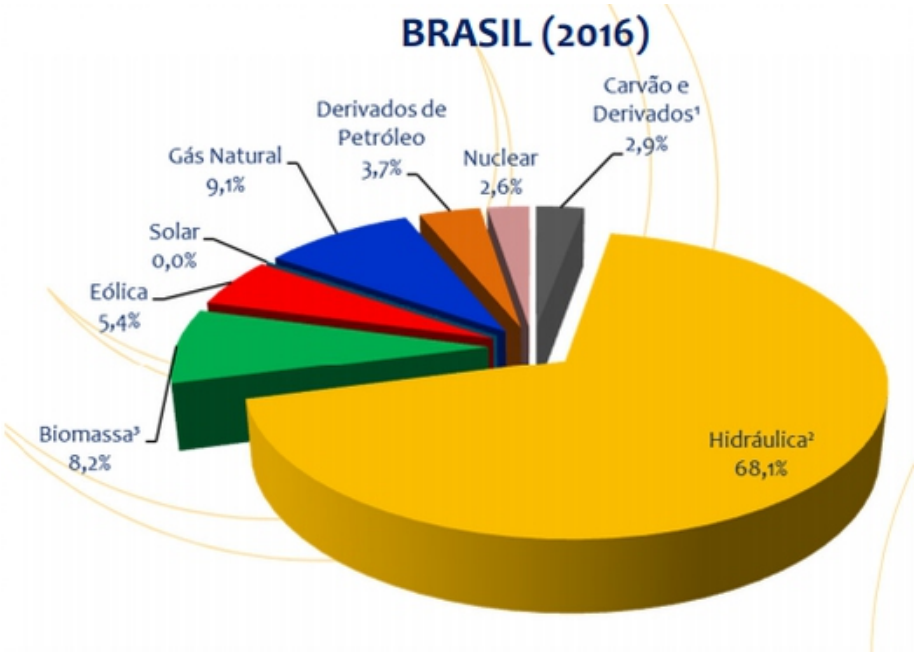
Elizabeth Farina assinalou que "A União da Indústria de Cana-de-Açúcar comemorou a sanção da Lei do RenovaBio. Para a entidade, isso vai elevar a previsibilidade para a retomada de investimentos e para o crescimento da produção de biocombustíveis. A UNICA também comunicou que espera contribuir para a regulamentação da lei, de forma a garantir uma efetiva operacionalização do programa. O Brasil realmente dá um grande e importante passo para reduzir emissões de gases de efeito estufa."

Tamar Roitman mostrou resultados de pesquisas conduzida na FGV Energia, consignadas em um artigo que pode se acessado em http://fgvenergia.fgv.br/noticias/artigo-importancia-do-renovabio-para-o-acordo-do-clima.

Aurélio Amaral, explicou as ações da ANP sob o aspecto regulatório. "A ANP editará duas resoluções para regular o RenovaBio. Uma delas trará os requisitos de credenciamento das firmas inspetoras e o cálculo da nota de eficiência energético-ambiental, com previsão para o primeiro semestre de 2018. A outra resolução apresentará as regras de comercialização do CBIO (créditos de descarbonização) em bolsa, para o segundo semestre", esclareceu. Além das resoluções, que passarão por consulta e audiência públicas, o diretor destacou que a Agência também tem ações para consolidação do tema internamente. "Criamos uma coordenação de biocombustíveis, dentro da Superintendência de Biocombustíveis e de Qualidade de Produtos, estamos intensificando a capacitação do pessoal envolvido, inclusive com trocas de experiência com outros países, e instituiremos o RenovaBio Digital, para promoção da transparência de dados e informações sobre o programa".

Geração de Energia





Perfil da origem da energia elétrica produzida no Brasil segundo dados fornecidos pela ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica)

Em maio de 2011, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas da ONU (IPCC, na sigla em inglês) divulgou o *III Relatório Especial sobre Fontes Renováveis de Energia e Mitigação das Mudanças Climáticas (SRREN, na sigla em inglês).* O documento revela que as fontes renováveis (limpas) de energia suprirão 80% da energia em 2050, quando a biomassa, energia solar e eólica darão as maiores contribuições. No entanto, fazem a ressalva de que é preciso adotar políticas públicas para incentivar o uso dessas fontes mais limpas de energia. Com a ascensão das fontes alternativas renováveis genuinamente limpas (FARGL), a emissão de CO_2 na atmosfera poderá ser reduzida entre 220 Gt e 560 Gt (gigatoneladas) até 2050. Esse relatório vai mais além ao demonstrar que o potencial da Terra em fontes renováveis (limpas) é grande e que terá um papel importante na mitigação das emissões de gases de efeito estufa, causadores das mudanças climáticas. Mas faltam investimentos, que deveriam ser feitos em pesquisas sobre como

utilizar de forma eficiente, por exemplo, a força dos oceanos, que podem gerar energia das marés. O mercado internacional já sinaliza queda nos custos da energia eólica e solar, mas ainda falta a vontade política de países como o Brasil, acomodados na chamada "vocação dos rios" para geração hidrelétrica.

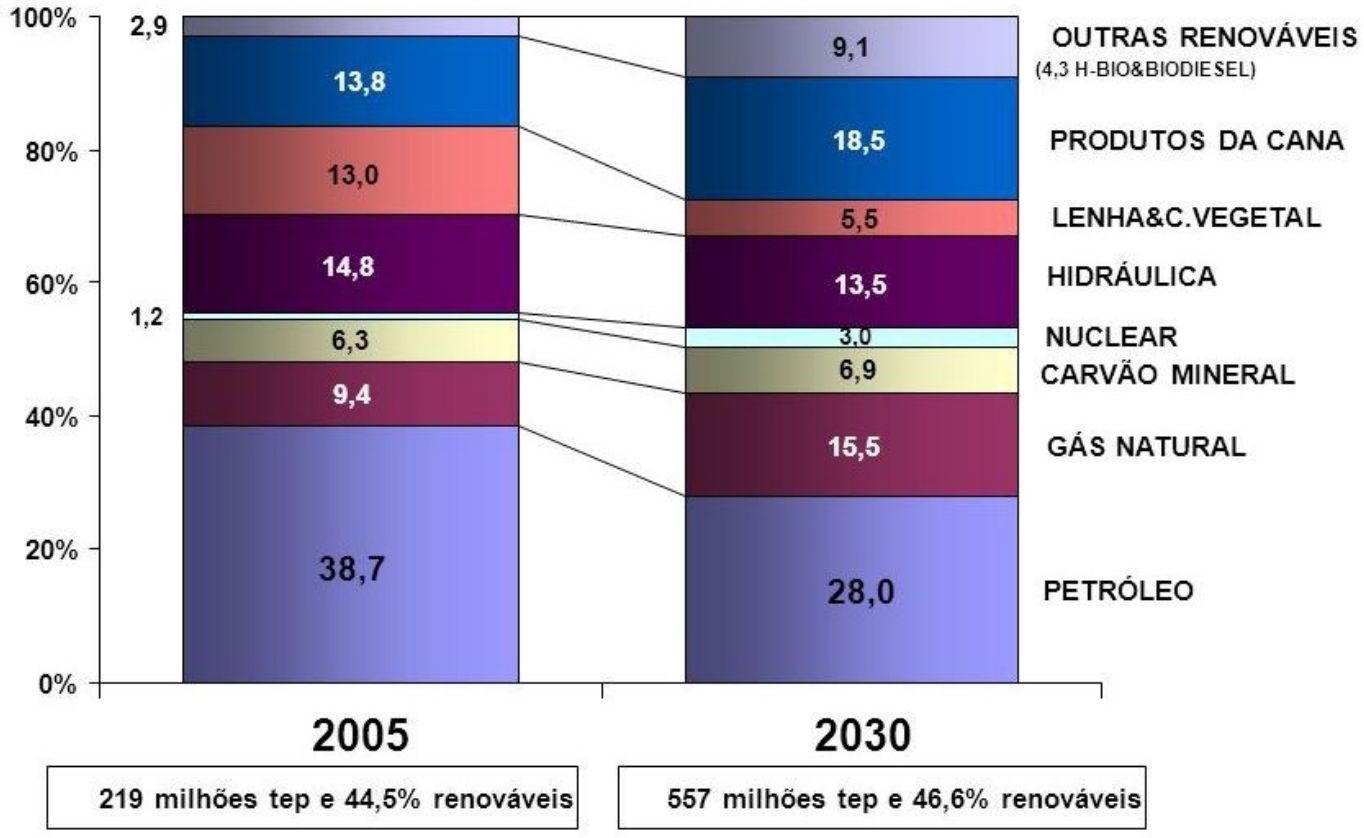
A matriz energética brasileira vem experimentando uma mudança de perfil ao longo dos últimos anos. Basta examinar os dois gráficos apresentados na página anterior no qual se percebe um tendência à maior participação de novas fontes renováveis - energias eólica, solar e de biomassa, com concomitante redução da energia de origem hidrelétrica.

Em outro quadro, apresentado abaixo, observa-se que a capacidade instalada das novas fontes - biomassa, energia eólica e solar apresentou um salto muito maior do que as tradicionais fontes de geração de energia.

Para qualquer nação do mundo, a energia é assunto tratado como extremamente estratégico; afinal, como manter transportes, atividades industriais, e nosso cotidiano sem o concurso da energia nas suas mais diferentes modalidades? E a clássica fonte energética - combustíveis fósseis (petróleo, carvão...), caracteristicamente não renovável, tenderá a perder espaço nos próximos anos, conforme previsão feita pelo Ministério das Minas e Energia.

Fonte	Capacidade instalada MW (2008)	Capacidade instalada MW (2015)	Variação 2015/2008 (%)
Hidroelétrica	77.091	89.811	17%
Termoelétrica	17.352	25.919	49%
Biomassa	4.193	12.415	196%
Nuclear	2.007	1.990	-1%
Eólica	247	5.833	2261%
Solar*	-	15	-
Total	100.890	135.983	35%

Evolução da capacidade instalada de várias fontes de energia elétrica segundo dados fornecidos pela ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica)



Matriz energética brasileira prevista para 2030 segundo o Plano Nacional de Energia preparado pelo Ministério das Minas e Energia (tep = toneladas equivalentes de petróleo)

Alexandre Szklo

O tema energia, recorrente nesta Revista desde seus primórdios, é uma excelente oportunidade de inserção para os profissionais da área química. Para colocar nossos leitores a par das últimas tendências relativas ao mercado de energia no país e no mundo, a RQI convidou o renomado professor e pesquisador Alexandre Salem Szklo, do Programa de Planejamento Energético do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, para esclarecer aspectos relevantes ao tema "Geração de Energia", a matéria central deste número da Revista.

Considerando a forte presença do petróleo se seus derivados em nosso cotidiano, a RQI procurou saber junto ao Prof. Alexandre ***quais são as perspectivas ligadas à participação dessa fonte não renovável na matriz energética***. Segundo ele, "Em 1973, conforme dados da Agência Internacional de Energia, o petróleo representava 45% da oferta de energia primária mundial. Os choques de preços, na década de 70, a preocupação crescente com os impactos ambientais, em especial com a questão do clima, e o avanço tecnológico viabilizando economicamente outras formas de energia primária foram determinantes na redução dessa participação para 34% em 2004, segundo a mesma fonte.

Em termos prospectivos, todos os fatores que contribuíram para esse deslocamento na demanda de petróleo devem permanecer e, mesmo, ser reforçados. Ainda assim, o petróleo deverá manter a posição de liderança, respondendo por 35% da demanda mundial por energia primária em 2030."

"Segundo o Departamento de Energia norte-americano, a demanda mundial de petróleo crescerá dos 78 milhões de barris/dia em 2002 para 103 milhões de barris/dia em 2015 e para mais de 119 milhões de barris/dia em 2025. A maior parte do crescimento da demanda de petróleo é esperada para os países em desenvolvimento da Ásia, a uma taxa de 3,5% ao ano, devido ao crescimento econômico da região. Essa expansão da demanda mundial de petróleo é alavancada pelo setor de transportes. Em 1973, 42% do consumo de derivados de petróleo eram representados por esse setor, proporção que se elevou para 58% em 2004 e deverá ser mantida em torno deste percentual nos próximos 25 anos. Nesse setor, a demanda principal é por derivados médios e leves (gasolina, diesel e querosene de aviação), de maior valor comercial e determinantes do perfil do refino.

Plataforma de exploração de petróleo em área offshore

Na geração de energia elétrica, por sua vez, o óleo combustível vem sendo gradativamente substituído por outros energéticos, notadamente o gás natural. Tanto é assim que a prospecção da Agência Internacional de Energia não prevê aumento na geração de eletricidade a partir do óleo combustível entre 2002 e 2030, mantendo-a constante no patamar em torno de 1.200 TWh/ano."

Torre de transmissão de energia

A ***respeito do Brasil***, Alexandre prosseguiu: "Esse panorama se reproduz no Brasil, até com maior intensidade, dada a opção nacional pelo modal rodoviário no setor transportes. É verdade que parte da demanda de combustíveis líquidos é atendida com etanol, porém mais de 90% é proveniente de derivados do petróleo. A estrutura da demanda por combustíveis líquidos no Brasil sofreu importantes alterações nos últimos anos. Da posição de liderança que detinham em 1970, cada um respondendo por cerca de um terço da demanda, gasolina e óleo combustível perderam importância relativa ao longo do tempo. No caso da gasolina, grande parte desse comportamento advém de sua substituição pelo uso do etanol, embora tenha contribuído também o aumento da eficiência dos motores. No caso do óleo combustível, em grande parte demandado pela indústria, houve a substituição principalmente por eletricidade durante a década de 1980 e por gás especialmente nos últimos dez anos."

A RQI indagou sobre como ***as alterações climáticas podem impactar a geração de energia elétrica***. De acordo com estudos dirigidos pelo Prof. Alexandre, "as mudanças climáticas podem colocar a geração de energia em risco. A produção de energia no Brasil, pela água, pelos ventos ou por biomassa também pode ser afetada pelas mudanças climáticas. Antecipa-se um cenário de queda generalizada na produção das hidrelétricas em algumas regiões do Brasil, em função da elevação das temperaturas e da intensidade das secas.

Usina de Itaipu - 2,5 bilhões de Mwh - a maior geradora de energia hidrelétrica do planeta

As usinas hidrelétricas na região da Bacia do rio São Francisco, prevê essa pesquisa, seriam afetadas pelos impactos das alterações climáticas que se refletirão diretamente na região Nordeste, com a diminuição na capacidade de geração. Algumas culturas de oleaginosas, como a mamona e a soja, poderão se tornar inviáveis com as elevações de temperatura e de seca previstas para a região, e a agricultura familiar, ponto focal do combate à pobreza, também poderá se inviabilizar."

Muita chuva e longos períodos de seca intensa, ensaiados em vários cenários no estudo da COPPE, provocariam a diminuição da vazão média dos rios de algumas regiões e afetariam diretamente a geração de energia elétrica de grandes usinas. E, usando o estudo, para ir mais além, as alterações nos regimes dos rios podem inviabilizar centenas de hidrelétricas que constam do Plano Decenal de Energia (PDE) 2020.

Esses cenários mostram que a vida útil das usinas poderia ser reduzida drasticamente e que em 30, 50 anos a geração de energia, em determinadas regiões, certamente será menor. Em se tratando de usinas a fio d'água, o problema tende a se agravar, uma vez que os eventos extremos de secas agirão diretamente na capacidade dos reservatórios menores tornando mais difícil a compensação das perdas de vazão natural."

"Esse estudo da COPPE recomenda, no caso da hidroeletricidade, que (I) sejam criados instrumentos de gestão da demanda para reduzir o consumo de eletricidade e estimular a utilização de equipamentos com maior eficiência energética; (II) se inicie a adaptação do sistema energético brasileiro à nova realidade das mudanças climáticas para a segurança energética do país; (III) se produza eletricidade com base em fontes renováveis e mais limpas, como bagaço de cana-de-açúcar, resíduos sólidos urbanos e energia eólica e solar; (IV) se façam pesquisas para ampliar o conhecimento sobre a relação entre as mudanças climáticas e a produção e consumo de energia no Brasil; (V) e haja o aperfeiçoamento das bases de dados e das ferramentas utilizadas no setor energético para a realização de simulações e projeções, para que se tornem mais apropriadas à investigação dos impactos da mudança do clima sobre o setor.»

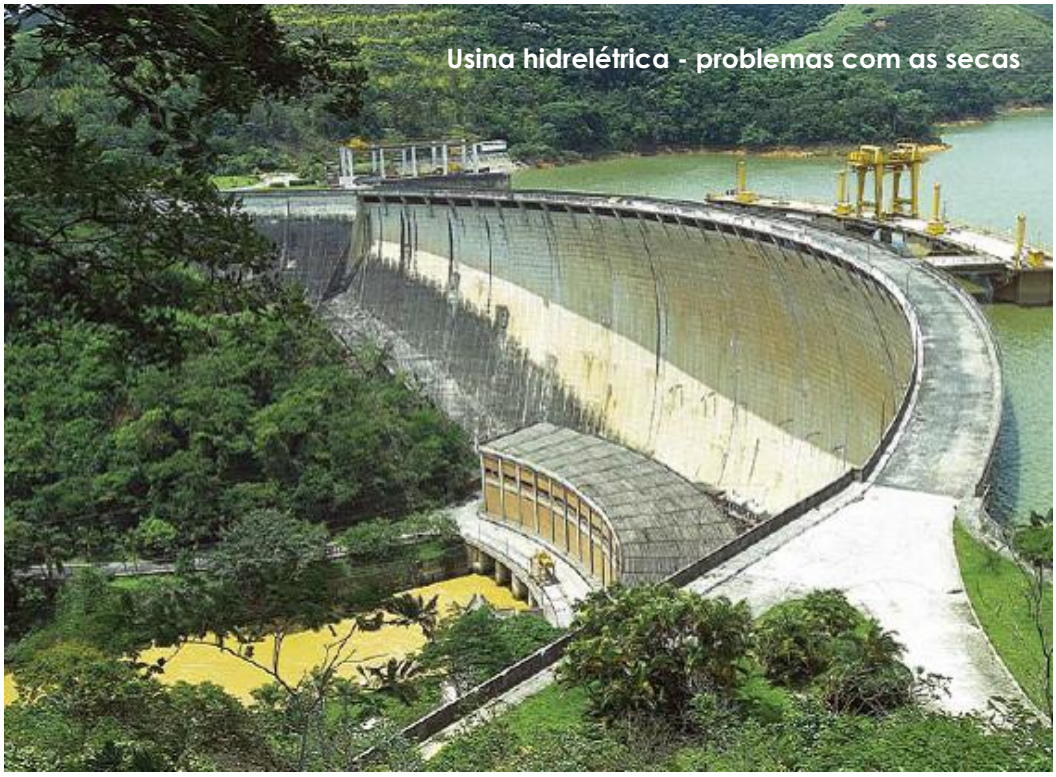
Quanto a outras fontes primárias de energia, "As menores velocidades de vento previstas para o interior nordestino podem causar uma redução de até 60% no potencial eólico nacional, em consequência de menores ocorrências de vento com velocidade superior a 6 metros por segundo, o mínimo considerado favorável para a produção de energia. Assim, segundo as projeções climáticas, o potencial brasileiro de geração de eletricidade a partir do vento pode ser, em 2100, até 60% menor que o existente em 2001.

Simulações indicam tendência de perda de potencial eólico no interior e concentração das áreas favoráveis à geração no litoral do Norte-Nordeste, onde a ocorrência de altas velocidades (maiores que 8,5 metros por segundo) aumentará, mas não o suficiente para compensar as perdas no interior."

Energia a partir de biomassa

Cana-de-açúcar

"As turbinas de usinas termelétricas a gás são sensíveis a variações na temperatura e na umidade ambientes. As variações de temperatura e umidade projetadas causariam um decréscimo na eficiência operacional das termelétricas a gás natural, o que se refletiria em aumento do consumo de combustível ou em menor geração de energia para a mesma quantidade de combustível. Mas as projeções obtidas indicam que o impacto será relativamente pequeno."


Usina hidrelétrica - problemas com as secas

Em matéria de biocombustíveis, "as mudanças climáticas podem aumentar a vulnerabilidade dos ecossistemas tropicais tanto pelo aumento das temperaturas médias e pelas mudanças no regime de chuva, como pela ocorrência mais intensa de tempestades, secas e inundações.

O processo de aquecimento global, em conjunto com o aumento dos níveis de CO_2 na atmosfera, afetará diretamente aspectos essenciais como colheitas, zonas de distribuição agrícola, incidência de pragas e doenças e disponibilidade de terras adequadas para os cultivos." E acrescentou: "No cômputo geral, não parece que haverá grande impacto da mudança do clima sobre a produção brasileira de álcool." Por outro lado, "o bagaço de cana poderá ganhar *status* de estrela na geração de energia no final deste século, já que a cana-de-açúcar será a única fonte energética no Brasil que não sofrerá impactos significativos com o aquecimento global." Aliás, segundo o Boletim Mensal de Energia (referência - dezembro/2016) elaborado pelo Ministério de Minas e Energia (MME), a biomassa voltou a ser a segunda fonte de geração mais importante do Brasil na Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE) - toda a energia necessária para movimentar a economia – com o registro de 8,8% em 2016, superando os 8,1% de participação do gás natural.

Com respeito ao biodiesel, "a produção pode ser negativamente afetada pelas mudanças climáticas, principalmente no Nordeste, onde algumas áreas podem se tornar inadequadas para o cultivo de oleaginosas como a mamona e a soja. Novas áreas, porém, se tornariam adequadas na região Sul. No entanto, nem todos os cultivos seriam adaptáveis às condições de solo e clima do Sul, o que pode reduzir a produção de biodiesel no país. A concentração da produção no Sul também pode, em princípio, reduzir os efeitos sociais positivos visados pelo Programa Nacional de Biodiesel, já que as regiões Norte e Nordeste concentram a maior parte dos agricultores familiares pequenos e pobres.

Além disso, a concentração da produção no Sul pode causar conflitos de usos da terra entre plantios para fins energéticos e não-energéticos, já que essa região também tem as melhores condições climáticas para muitos destes últimos."

A RQI procurou saber ***o que tem sido feito no Brasil em termos de políticas de fomento às fontes alternativas de energia***. Segundo Alexandre, "em 2002, o governo brasileiro estabeleceu um marco institucional importante com a criação do PROINFA - Programa de Incentivo às Fontes Alternativas e da CDE – Conta de Desenvolvimento Energético (ambos instituídos por meio da Lei 10.438, de 26 de abril de 2002 e regulamentados pelo Decreto 4.541 de 23 de dezembro de 2003)."

A RQI indagou sobre ***como enfrentar a vulnerabilidade da matriz energética brasileira face às alterações climáticas***. "A vulnerabilidade brasileira é acentuada pela grande e crescente participação das fontes renováveis na matriz energética. Um segundo tipo de vulnerabilidade identificado é a escassez de dados e de ferramentas disponíveis para a avaliação dos efeitos potenciais das mudanças climáticas sobre o setor de energia. Dadas as incertezas inerentes ao clima, iniciar a adaptação do sistema energético brasileiro à nova realidade é parte importante da segurança energética do país.

Assim, recomenda-se uma série de medidas nesse sentido. Entre as recomendações, destacam-se a criação de instrumentos de gestão da demanda para reduzir o consumo de eletricidade e estimular a utilização de equipamentos com maior eficiência energética, e a adoção de mecanismos para a conservação de biocombustíveis, principalmente biodiesel. O estímulo à renovação da frota de caminhões e a adoção de políticas de integração rodovia/ferrovia são dois dos mecanismos sugeridos. Para o aumento da oferta de energia, são propostas diversas opções de incentivo à produção de eletricidade com base em fontes alternativas, como bagaço de cana-de-açúcar, resíduos sólidos urbanos e energia eólica. Aponta-se a necessidade de novas pesquisas para ampliar o conhecimento sobre a relação entre as mudanças climáticas e a produção e consumo de energia no Brasil.

Energia eólica

Uma recomendação especial é o aperfeiçoamento das bases de dados e das ferramentas utilizadas no setor energético para a realização de simulações e projeções, para que se tornem mais apropriadas à investigação dos impactos da mudança do clima sobre o setor. Por fim, vale enfatizar que estas colocações são uma primeira incursão na tarefa de quantificar e analisar um tema muito complexo."

"O atendimento de forma sustentável das necessidades energéticas brasileiras envolve a avaliação do papel que as fontes alternativas de energia assumirão na diversificação e na universalização da oferta de energia no país, e na otimização do aproveitamento de recursos renováveis."

NOTAS DO EDITOR

- O Prof. Alexandre Salem Szklo pode ser contatado pelo correio eletrônico: szklo@ppe.ufrj.br.
- O Currículo Lattes do entrevistado pode ser acessado pelo link: http://lattes.cnpq.br/5314056414907898.
- As referências abaixo complementam e detalham o texto desta matéria:

→ ENERGIA PARA O SÉCULO XXI - Por Uma Nova Política Energética no Brasil (Mons. Jamil Alves de Souza, ed.). Brasília: Edições CNBB, 2012, p. 21-24 e 31-34.

→ PLANO NACIONAL DE ENERGIA 2030 (ISBN: 978-85-60025-02-2). Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, Ministério das Minas e Energia, 2007, cap. 3.

→ MUDANÇAS CLIMÁTICAS E SEGURANÇA ENERGÉTICA NO BRASIL (Schaeffer, R. *et al.*). Rio de Janeiro: Assessoria de Comunicação da COPPE/UFRJ, 2008, 67 p.

CADERNO DE QUÍMICA VERDE

Ano 3 - Nº 8 - 1º trimestre de 2018

Neste Caderno

12-2 Editorial
Peter Seidl

12-3 Depoimento
Carolina Gomes

12-4 Adelaide Antunes
Patentes Tecnológicas
e Inovação

12-5
QUÍMICA VERDE
nas Empresas
Bioativos Naturais
Akmey Brasil S.A.

12-6 Jaime Finguerut
A Inovação Canavieira

12-8 Maximiliano Diaz
Croda e a
Inovação Sustentável

12-9 Celso Fernandes
Porque o Caderno
é um Encarte da RQI?

12-11
QUÍMICA VERDE
Cápsulas
Brasileiros no Ig Nobel
O olfato é o mais sensível
Ligações carbono-carbono
Versatilidade de nanotubos

12-12 VIII Encontro da
Escola Brasileira
de Química Verde

12-13
QUÍMICA VERDE
Eventos
Second Generation
Bioethanol and
Biorefining

12-15 Técnicas Agrícolas
para Produção
Sustentável

12-22 Breve Panorama da
Produção Mundial de
Bioetanol de 2ªgeração

Editorial

Há um profundo processo de mudança em curso. Sinais estão por toda parte, na economia, nos negócios, no ensino, na saúde, na política, etc. e vão desde ameaças à paz mundial até a forma de aproveitar o lazer. Palestras, cursos ou eventos sobre estas mudanças e como vidas e carreiras serão afetadas não faltam. Bem mais raras são análises destas mudanças e mais raras ainda os estudos sobre alternativas para enfrentar diferentes situações.

Tecnologia parece estar no cerne da questão. De fonte de desenvolvimento e distribuição de renda, de proteção contra o crime, de identificação e reaproveitamento de substâncias indesejáveis e de monitoramento de movimentos agressivos e resposta imediata com medidas de dissuasão, passou a ser acusada de instrumento de concorrência desleal, de responsável por espalhar a desinformação com fins de conquista de poder e de armar e apoiar representantes de sistemas políticos que agem à margem da lei. Claramente a geração e aplicação de conhecimentos não é nem inocente nem isenta de interesses difíceis de identificar.

Por outro lado, desconhecer ou ignorar os processos através dos quais se formam pessoas capazes de gerar, transmitir, aplicar e investir em iniciativas baseadas em novos conhecimentos implica enormes riscos. A chamada “knowledge economy” veio para ficar. Trata-se de ótima oportunidade para o Brasil, onde existe um potencial para a geração de tecnologias a partir da biomassa, agregando valor a produtos e subprodutos de segmentos que já são altamente competitivos como a agropecuária e de recursos florestais.

Entretanto, existem ainda problemas significativos na abordagem de questões que combinam a criatividade e liberdade de investigação, características de trabalho acadêmico, com os recursos financeiros e informações sobre assuntos que constituem propriedade intelectual que empresas dispõem para executar projetos que requerem conhecimentos que ainda não existem e precisam ser devidamente identificados e validados.

Problemas reais que surgem de parcerias entre pesquisadores formados em ambientes culturais muito diferentes (e frequentemente antagônicos) são inevitáveis, entretanto requerem uma disposição de correr riscos das partes envolvidas e uma definição das " regras do jogo" e dos limites destas relações de confiança. Finalmente o papel de agentes beneficiados pelos resultados de trabalhos desta natureza (como órgãos de financiamento e editoras de periódicos científicos) no equacionamento de problemas precisa ser devidamente explorado. Muitas empresas dos setores de energia, química e de materiais escolheram o país para o estabelecimento de parcerias de pesquisa, desenvolvimento e inovação em química verde. A partir do presente Caderno a Escola Brasileira de Química Verde concentrará suas atividades no apoio a estas iniciativas. O próximo Encontro reflete a nova postura adotada.

A seção de Eventos anuncia o próximo Encontro, o Depoimento trás o perfil de futuros participantes de projetos, Cápsulas aborda o Ig Nobel, odores, etc., Empresas dá um exemplo de capacitação e disposição para a abertura de novas parcerias e artigos técnicos traçam as origens da RQi e Caderno e apontam dificuldades de trabalhos baseados em novos conhecimentos.

Peter Seidl
Editor

Despertando Vocações para a Química Verde

Caroline Moreira Gomes

Caderno: Precisamos cativar estudantes como você e convencê-los a seguir carreira em Química Verde. O que a atraiu?

Caroline: A paixão pela química veio do meu pai. Desde 2015 participo do Congresso Brasileiro de Química, onde tomei parte na Maratona Brasileira de Química, durante meus 3 anos do ensino médio, alcançando o 4° lugar em 2015, o 7° lugar em 2016 e o 4° lugar em 2017. Durante o CBQ de 2015 conheci Rafaela Nascimento, que deu um curso sobre Química Verde e me chamou para ajudá-la na Escola Brasileira de Química Verde, na UFRJ. Durante um ano estagiei na EBQV e, com a Rafaela, criei um site para a ampla divulgação da Química Verde assim como redes sociais para alcançar um determinado público.

Caderno: De onde você vem?

Caroline: Sou carioca do Rio Comprido. Cresci e moro até hoje no bairro do Rocha, longe dos pontos turísticos da cidade. Minha educação foi concentrada na zona norte, numa creche perto de casa; e no Colégio ADN no Méier, onde terminei a educação infantil e cursei o primeiro ano do ensino fundamental.

Estudei do segundo ano do ensino fundamental até a formatura na terceira série do ensino médio (de 2007 a 2017) no Colégio Pedro II - campus Engenho Novo, Participei de atividades extracurriculares, como um curso de moda, grupo de estudos sobre feminismo e monitoria de química. Desde cedo tive aulas de sociologia e ciências sociais, por isso me interesso muito por assuntos políticos e sociais. Meus pais trabalharam muito, as vezes sem receber salário ou em locais perigosos. Vendo o sacrifício deles aprendi a ser determinada e persistente e lutar pelo que quero.

Caderno: E seus planos de carreira?

Caroline: Sempre gostei de ciências e biologia daí a minha matéria favorita ser a química. Meu sonho sempre foi trabalhar com saúde clínica. Aprendi como a alimentação influencia nossa vida, ao ver meu pai e meu avô passando por graves problemas de saúde. Escolhi a nutrição como carreira, para me especializar na área clínica através da pesquisa. Assim comecei a conhecer a Química Verde e ver sua importância para o mundo. Ajudei na sua divulgação tanto nas redes sociais, quanto em meus meios afetivos, como amigos e família, sempre ressaltando sua relação com o conceito de sustentabilidade. Logo percebi a necessidade de sua divulgação para a comunidade, principalmente para os jovens, que são mais engajados com o meio ambiente. Alertados sobre o conceito, os alunos indagam aos professores e ampliam a discussão.

No ano passado enfrentei o vestibular e afastei-me destas atividades. Jovens passam muito tempo estudando para ingressar na faculdade. Alguns chegam a fazer o pré-vestibular pagando altas mensalidades. As oportunidades não são iguais para todos já que alguns fazem cursinhos e/ou colégio particular, enquanto outros têm uma educação de má qualidade e faltam por causa de cortes nas passagens ou greves.

Um evento internacional em ensino de química verde realizado em Belém no final de 2016 evidenciou as dificuldades de acesso a aulas práticas. A maioria das escolas não dispõe de laboratórios ou não os utiliza para experimentos.

Há pouco completei um curso sobre a Ciência do Cozinheiro: a Bioquímica dos Alimentos que abordou experimentos que diferenciam os processos de digestão. Permite comparações que servem para validar hipóteses comunmente colocadas em questão junto ao público.

Fiz o ENEM em novembro de 2017. Estou inscrita e concorro a uma vaga no segundo semestre. Minha opção é Nutrição na UFRJ. Pretendo fazer a pós-graduação em Portugal.

FOTO: Arquivo pessoal

Patentes Tecnológicas e a Inovação

Adelaide Maria de Souza Antunes
Instituto Nacional da Propriedade Intelectual (INPI)
Sistema de Informação sobre a Indústria Química (SIQUIM - EQ/UFRJ)

A patente é um instrumento que protege as potenciais inovações, sendo, portanto, considerado pela OCDE um ótimo indicador de inovação. O número de patentes concedidas reflete o dinamismo tecnológico quer de uma empresa ou de um país já que a competitividade de uma nação é função dos resultados das empresas e seus produtos.

No Brasil é recente a cultura sobre inovação. As empresas no país, de uma maneira geral, são produtoras de *commodities*. Poucas são as que investem em P&D para inovar, quando o fazem uma das possibilidades de retorno do investimento é a proteção por patentes, uma vez que esta é um título de propriedade temporário que concede ao seu titular o direito de impedir terceiros, sem o seu consentimento, de produzir, usar, colocar à venda, importar o produto ou processo patenteado. A lei de inovação (Lei nº 10.973), aprovada em 2004, deu impulso a esta cultura de inovação no sentido de formar os núcleos de inovação tecnológicas (NITs) nos locais que desenvolvem P&D, principalmente nas universidades com programas de mestrado e doutorado. Como resultado, houve aumento, de maneira considerável, do número de depósitos de patentes no país.

O programa Patente Verde tem como objetivo contribuir para as mudanças climáticas globais e visa acelerar o exame de pedidos de patentes relacionadas a tecnologias voltadas para o meio ambiente. A motivação para a criação está ligada ao Brasil ser signatário de vários acordos internacionais vinculados ao meio ambiente e vasta legislação ambiental.

Iniciou-se em 2012 como projeto piloto e encerrou-se em abril de 2016. Durante esses 4 anos, a adesão foi de 477 pedidos das 2.000 vagas disponibilizadas, sendo 99 concedidos. Ou seja, o número de adesões ainda é incipiente apesar do programa ser extremamente interessante.

A partir de dezembro de 2016, o INPI passou a oferecer como serviço prioritário os pedidos relacionados às tecnologias verdes, as quais são baseadas no inventário da OMPI e abordam: energias alternativas (como biocombustíveis, energia hidráulica, energia eólica e energia solar); transportes (como veículos híbridos e elétricos); conservação de energia (como armazenamento de energia térmica ou de energia elétrica e isolamento térmico de edificações); gerenciamento de resíduos (como controle de poluição e tratamento de resíduos); e, agricultura sustentável (como técnicas alternativas de irrigação e pesticidas alternativos). Neste sentido, muito do que a química chama de química verde ou preceitos da química verde não estão contemplados no programa "Patente Verde" do INPI.

Os setores que não se enquadram em tecnologias verdes ou em algum outro programa prioritário (como medicamentos para o SUS) terão sua análise no tempo de espera maior (entre 9 a 14 anos). Este tempo no país é longo devido ao número de examinadores ser pequeno face ao quantitativo de depósitos existentes.

Para reverter a situação, é necessária a liberação, por parte do governo, da contratação de um número suficiente de novos examinadores por número de depósitos para fazer com que a média de exame caia para quatro anos (tempo médio dos principais escritórios internacionais de países como Estados Unidos ou da Europa).

Nos últimos anos, o INPI aumentou em muito o seu quadro (em 2016 e 2017 foram empossados 210 novos examinadores), mas ainda está longe de atingir um número de examinadores ideal. O governo também está estudando outras formas para diminuir o *backlog*.

QUÍMICA VERDE
nas Empresas

Geração de alta performance e multipropósito de insumos químicos com valor agregado a partir de matérias-primas renováveis

Leonardo Zambotti Villela, Luiz Fernando Mendes,
Maria Angela de Almeida Meireles, Rafael Francisco Cassaro
Bioativos Naturais

A Bioativos Naturais converte matérias-primas renováveis em produtos naturais 100% seguros à saúde humana e animal, assim como, ao meio ambiente. O portfólio da *startup* inclui a fabricação de pigmentos, antioxidantes, entre outros compostos bioativos, substitutos ou não dos derivados de petróleo, tais como: a vanilina, o ácido succínico, o betacaroteno e a astaxantina (pigmento natural com o maior poder antioxidante já descoberto).

Os processos multipropósitos de bio-refinamento, por tecnologias sub- e supercríticas (com o dióxido de carbono (CO_2) supercrítico (CO_2-SFE) e com líquidos pressurizados (PLE, i.e., água e etanol)), permitem que as extrações sejam realizadas de forma seletiva, integrada, escalável, sustentável, econômica e rápida. O óleo de cravo (contendo 80% de eugenol), por exemplo, é extraído em menos de 1 hora, ao invés de dias por tecnologias tradicionais, e a piperina, o óleo essencial e o resinóide presentes na pimenta do reino, em menos de 2 horas. Como o CO_2 não se acumula e tampouco degrada os resíduos da extração, pode ser usado em outros processos como matéria-prima. Isto é uma grande vantagem comparativamente às extrações com solventes que inevitavelmente devem ser descartados (por exemplo, o hexano).

A Bioativos também está construindo um equipamento híbrido de hidrólise com água sub- e supercrítica para aproveitar resíduos lignocelulósicos gerados pelos processos da empresa e da agroindústria (por exemplo, bagaço e palha de cana de açúcar, casca e sementes de uva etc.). Adicionalmente, o Instituto SENAI de Inovação em Biomassa (ISI-Biomassa, via edital SENAI SESI de Inovação) está transpondo para a escala comercial os resultados da produção de microalgas em fotobiorreatores, pesquisa inicialmente fomentada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Tal tecnologia visa, além da alta produtividade, atender às Boas Práticas de Fabricação exigidas pelas indústrias de cosméticos e fármacos.

A Utilização de Enzimas na Otimização de Processos na Indústria Têxtil

Massaru Izutani Aragão e Jean Carlos Rachadel Pereira dos Santos
Akmey Brasil S.A.

As enzimas são catalisadores naturais amplamente utilizados em diversos segmentos (Alimentícios, Fármacos, Bebidas, entre outros), são proteínas formadas por cadeias de aminoácidos, biodegradáveis e que otimizam as reações. A utilização de enzimas no beneficiamento têxtil teve seu início a muito tempo atrás, mas as enzimas convencionalmente utilizadas, possuíam alguns cuidados com temperatura, pH e tempo de atuação.

A Akmey Brasil S/A é uma empresa inovadora em processos biotecnológicos para a indústria têxtil. Somos referência no desenvolvimento, fabricação e implantação de produtos sustentáveis. Nossas enzimas são compostos enzimáticos protegidos, com parâmetros de aplicação mais flexíveis e infinitas possibilidades de utilização. Estamos trabalhando para que os processos biotecnológicos sejam cada vez mais difundidos nas indústrias, podendo maximizar a lucratividade das empresas, proporcionar uma melhora na qualidade dos artigos, reduzir o tempo, energias e o consumo de água, tudo isso, sem tirar o foco da sustentabilidade. As enzimas possuem o poder de realizar as reações de uma forma mais eficiente e mais limpa, sem prejudicar o meio ambiente e é isso o que buscamos dia após dia.

A Inovação Canavieira

Jaime Finguerut
Instituto de Tecnologia Canavieira (ITC)

Tendo em vista a sua importância na economia brasileira, a Indústria Canavieira gerando em torno de 2% do PIB brasileiro, e responsável direta e indireta por quase 1.000.000 de empregos, a maioria no interior do país, precisa se manter ativa e inovadora no ambiente extremamente competitivo da energia e alimentos onde hoje se encontra. O objetivo deste artigo é mostrar estas inovações.

Vivemos uma época de grandes mudanças: políticas, climáticas, tecnológicas, populações que se deslocam. As grandes e médias cidades se tornam cada vez maiores, a maioria da população mora longe do seu trabalho, as necessidades de mobilidade aumentam e ao mesmo tempo o trânsito piora, a poluição aumenta, a população vive em contínuo stress, piorando a sua qualidade de vida.

Tem solução? Sim, a total descarbonização da nossa economia. Como fazer isso? Através da Bioeconomia, ou seja do uso da Biomassa (biomateriais, alimentos, remédios) e da Bioenergia (biocombustíveis, bioeletricidade, energias renováveis) numa economia circular onde não há resíduos.

Nosso país já é um líder e nossa (bio)economia reflete esta liderança, somos literalmente movidos a energia solar, captadas na forma de biomassa onde a cana é a mais produtiva, mas também com a celulose de eucalipto, soja, milho, café, laranja, algodão, arroz, proteínas animais de todo tipo e na forma de bioenergia como os biocombustíveis: etanol, biodiesel, biogás, bagaço , palha e cavacos de madeira.

A liderança da cana, a maior produtividade de biomassa numa escala de bilhão de toneladas por ano em mais de 100 países, é incontestável, o Brasil sendo o principal produtor se deve à incorporação de tecnologias, principalmente a partir de meados dos anos 70 com a grande crise do petróleo. O novo ITC-Instituto de Tecnologia Canavieria tem acesso à uma boa parte deste acervo tecnológico e pretende utilizá-lo para o benefício do setor produtivo através de consultoria e gerenciamento de projetos de desenvolvimento tecnológico.

Nos últimos 40 anos dobramos a quantidade de biomassa colhida por hectare e por ano e aumentamos em 50% o teor açúcar na cana. A cana e o seu processamento por isso pode ser considerado um negócio maduro, onde são necessários cada vez mais recursos para conseguir ganhos cada vez menores. Assim, é claro que os grandes ganhos não acontecerão apenas de forma gradual, mas através de rupturas, ou seja algo totalmente novo adicionará novos funcionamentos a uma base já formada e madura.

Estas rupturas se darão seguindo as principais macrotendências que já estão mudando o nosso mundo. A primeira e mais importante é a Digitalização. Praticamente todas as nossas atividades produtivas, todas as nossas ações são mediadas por tecnologias de informática. Fornecemos milhões de dados por segundo e estes dados são tratados por máquinas. Nos comunicamos cada vez mais, cada vez mais barato (Whatsapp), cada vez mais fácil (Smartphones, Smarts TV, Smart Cars). Para tanto os desenvolvedores usam Inteligência Artificial (algoritmos, “machine learning”). Podemos falar não só com as pessoas mas também com as coisas, e surpreendentemente as coisas começam a falar com as coisas (Internet das Coisas). A produção antes centralizada agora é cada vez mais distribuída e organizada através de impressoras 3D e robots que se comunicam. Conseguimos ver coisas de forma aumentada, sem sair da cadeira

podemos criar realidades para entender como será o desenvolvimento antes de fazê-lo.

A Digitalização segue uma lógica exponencial, não linear. Nós humanos nos desenvolvemos devagar, nos adaptando a ambientes que não variam muito rápido, portanto temos dificuldade de enxergar a mudança exponencial. As coisas parecem evoluir de início muito devagar, de forma até decepcionante e então de repente acontece a disrupção, algo que não estava lá agora está. Interessante também as coisas evoluídas parecem ficar cada vez menores até se desmancharem, se desvalorizam, ficam cada vez mais baratas e se democratizam, atingindo bilhões de pessoas.

Este modo exponencial começa a aparecer e ter impacto na Agricultura. Não há produtor rural que não saiba o preço de hoje do seu produto, qual a produção do país concorrente, qual será o tempo amanhã. Imagens cada vez de maior resolução e analisadas com diversos filtros estão ficando cada vez mais disponíveis. Máquinas agrícolas cada vez mais inteligentes vão aprendendo no caminho e se comunicam com o produtor e comprador do produto e com as outras máquinas. Avisam se alguma manutenção é necessária agora.

O trabalho no campo fica mais organizado, com menos surpresas e menos desperdícios. As decisões não só do agrônomo ou do dono mas há muitos dados disponíveis de sensores e de outras áreas gerando informação, que geram decisões.

Estas técnicas permitiram que a culturas atinja uma produtividade mais próxima à do máximo potencial de fotossíntese que no caso da cana está na ordem de 320 ton / hectare ano enquanto a produtividade média fica em torno de 80 ton / hectare ano.

Se tudo isso está acontecendo fora da planta, muitas outras rupturas acontecerão dentro dela também através da digitalização que gera dados, que gera informação que gera decisões. Por exemplo o melhoramento genético mesmo das plantas mais complexas já é feito usando os milhões de dados provenientes do conhecimento do DNA, o genoma, do transcriptoma, do metaboloma e ainda mais recentemente do microbioma, ou seja, o conhecimento de que muito do que os organismos fazem não é feito pelo organismo isolado, ao contrário, milhares de espécies de microrganismos (bactérias, fungos e vírus) vivem dentro ou lado destes organismos sejam plantas ou animais e fazem boa parte das ações que pensávamos ser parte do fenótipo. Estes microrganismos passam a fazer parte integral do (holo)organismo, responsáveis pela obtenção de alimentos, pela proteção contra pestes e mudanças ambientais e até pela comunicação entre plantas e o ambiente.

Novas ferramentas de edição do genoma, ou seja formas melhores de entender e de alterar o arranjo do DNA como o CRISPR-Cas9, TALENs, e Zinc Fingers permitirá o uso desta enorme riqueza de dados para engenheirar as plantas mesmo sem inserir nenhuma informação genética de outros organismos (mutagênese, epigenética).

Grandes, médias e pequenas empresas de biotecnologia já tem acesso à estas novas ferramentas sendo portanto esperados grandes avanços nesta área. Aqui no Brasil em 2017 foi liberada a primeira variedade transgênica de cana-de-açúcar que permitirá aumentos de produtividade e redução de gastos da ordem de bilhões por ano na sua maturidade.

Finalmente temos uma enorme área que tem tido avanço significativo que é dos produtos biológicos. Temos aqui todo o potencial do microbioma, já citado, com inoculantes, bio-pesticidas, bio-estimulantes, muitos já em uso no canavial sendo possível aumentar 10 ton / hectare . ano com seu uso. Cite-se também o aumento da fertilidade do solo com técnicas de adubação orgânica e controle do estoque de carbono.

Todas estas técnicas são beneficiadas por empresas especializadas em diagnósticos e análise de dados. A inovação está acelerando de forma exponencial, veremos em breve grandes mudanças “inesperadas”.

O ITC sendo uma forma de promover este avanço.

A Croda e a Inovação Sustentável

Maximiliano Diaz D'Espósito
Croda do Brasil

Instalações da Croda em Campinas

A Croda é o nome que está por trás dos ingredientes e tecnologias de alto desempenho presentes na maioria das marcas mais bem-sucedidas do mundo: criando, fabricando e vendendo produtos químicos especiais que fazem parte do dia a dia das indústrias e dos consumidores em todo o mundo. Continuamente construímos nosso legado tendo a sustentabilidade no centro de nosso pensamento, transformando ideias interessantes, muitas vezes inovadoras, em soluções práticas que nossos clientes usam para aprimorar seus produtos.

Este compromisso com a inovação sustentável é aplicado a todos os aspectos do nosso negócio, através dos ingredientes que produzimos e da forma como trabalhamos, e dos materiais naturais, renováveis, que utilizamos. Do desempenho excepcional de nossos ingredientes e certificações à qualidade de fabricação e oferta consistente, buscando sempre ser o melhor possível, ajudando nossos clientes a antecipar e atender as novas demandas de seus consumidores.

A Croda fica orgulhosa em compartilhar a inauguração do novo centro de pesquisa que reforça a estratégia de crescimento na Latam. Esta nova instalação de 1.000 m^2 fortalecerá nossos desenvolvimentos nos mercados de Personal Care, Health Care, Crop Care, Advance Technology & Performance Products.

Este prédio novo possui todas as qualidades necessárias de um **prédio sustentável**: adaptabilidade para portadores de deficiência física, sistema de ar condicionado que consome 30% a menos de energia em relação aos convencionais, toda a água de ar condicionado será utilizada para limpeza e jardinagem, iluminação em LED (menor consumo de energia) e está pronto para a instalação de placas solares para geração de energia elétrica.

Acreditamos que podemos transformar desafios em oportunidades, abraçando nossa **responsabilidade** de buscar o **crescimento sustentável**, assegurando que os ingredientes que fabricamos e os produtos em que são usados tragam cada vez mais benefícios com cada vez menos impacto. Focando no crescimento continuo, o nosso foco sempre será o mesmo; uma equipe de especialistas apaixonados dedicados a trabalhar lado a lado com os nossos clientes, entregando ingredientes sustentáveis e inovadores onde eles poderão construir.

Caderno de Química Verde

Qual a razão de ser um encarte na RQI?

Celso Augusto C. Fernandes
Administrador, Gestor de Projetos
Gerente de Eventos da Associação Brasileira de Química

Para que tenhamos essa resposta, precisamos fazer uma grande viagem no tempo. Vamos ao ano de 1932 quando, no mês de fevereiro, o Químico Industrial Jayme da Nóbrega Santa Rosa publicou pela primeira vez a Revista de Química Industrial - RQI.

Formado pela Universidade do Brasil (atual UFRJ), na década de 20, trabalhando na *Estação Experimental de Combustíveis e Minérios*, Santa Rosa foi um homem além de seu tempo. Sua visão futura da química, mais precisamente da tecnologia química e suas aplicações, da necessidade de que o Brasil investisse e se desenvolvesse no setor como aspecto primordial para o seu crescimento, foi seu cartão de visita por toda a vida. Não por coincidência, em maio de 1933 o órgão de pesquisas passou a ter o nome de *Instituto de Tecnologia*. Exatos 15 meses após a publicação da primeira edição da RQI. Um ano após foi acrescentado o Nacional, passando a ter o nome que mantém até os dias de hoje: *Instituto Nacional de Tecnologia*.

Celso Fernandes em recente apresentação no INT

Assim, em suas horas de lazer e descanso, Santa Rosa, muitas vezes sozinho, escrevia, editorava e publicava a revista. Nunca parou. A Revista de Química Industrial é o mais antigo periódico publicado no Brasil no setor da Química e um dos mais antigos em todas as áreas da ciência.

Vamos lembrar que estamos nos reportando a um mundo sem internet; com a fonia sendo artigo de luxo e imensa dificuldade para funcionar. Celular e redes sociais? Ainda não haviam inventado. As comunicações eram por cartas, telegramas ou telex (devem existir leitores que sequer sabem o que é isso). Demorasse o tempo que fosse preciso.

O que era notícia na Europa ou nos EUA num determinado momento, ficava-se sabendo aqui, com um *delay* de pelo menos um mês. E ainda assim Santa Rosa publicava nas páginas da RQI. Como conseguir a notícia do lançamentos de novos produtos, do resultado positivo de pesquisas que começavam a ser produzidas? Ele obtinha e publicava. É fato que o Rio de Janeiro era a capital da república e as principais notícias estavam aqui. Mesmo sem ser jornalista, mas com uma imensa vontade de transmitir aos seus pares os avanços da tecnologia química, todo mês, a revista trazia as "novidades" do mercado.

Assim, passaram pelas páginas da RQI a regulamentação da carreira de profissional da química em 1934, a fundação do Sindicato dos Químicos,

Santa Rosa (esquerda) e Seidl no CBQ de 1986

a criação e o desenvolvimento de institutos de pesquisas em diversas áreas afins à Química, a criação do Conselho de Química, a fundação da Petrobras, mais tarde a criação do Centro de Pesquisas da mesma (CENPES), a inauguração de todas as primeiras fábricas ligadas ao setor químico do Brasil. Além disso precisou passar por duas grandes guerras mundiais com as dificuldades que as mesmas trouxeram para as comunicações. Em 1949 a revista publicava notícia informando que o professor Cesar Lattes, hoje um nome muito conhecido de todos os pesquisadores, falava do incentivo aos jovens para promover o desenvolvimento da pesquisa científica. E tantas outras podem ser visualizadas nas páginas da revista que existem, desde o primeiro número, arquivadas e digitalizadas.

Escreveram artigos e trabalhos na RQI alguns dos principais nomes da Química desse país: Nilton Emilio Buhrer, Carlos Nabuco de Araújo Junior, Sylvio Fróes Abreu, Abraão Iachan, Fritz Feigl, Otto Richard Gottlieb, Eloisa Biasotto Mano, Walter Mors, Hebe Lamarte Martelli, Rinaldo Schiffino, Nelson Brasil de Oliveira, Paulo José Duarte, Tuiskon Dick, Gabriel Filgueiras, Kurt Politzer, Peter Rudolf Seidl, Adelaide Antunes, Eduardo Falabella de Souza-Aguiar, para citar alguns.

Santa Rosa foi um dos primeiros associados da Associação Brasileira de Química, participando ativamente de suas atividades. A ABQ teve um espaço, durante muito tempo, nas edições para a divulgação de suas notícias.

Em novembro de 1973 o Conselho Regional de Química da 3ª Região homenageou Santa Rosa com o *Distintivo de Serviços Valiosos* prestados a química.

Vale lembrar uma parte do que foi dito em seu discurso quando do recebimento da homenagem: "*agradeço a distinção recebida, certamente o maior prêmio a que poderia aspirar como químico que por dezenas de anos, na imprensa especializada, em congressos e conferencias, se ocupou da química como força de progresso para o nosso país*". E mais: "*o trabalho consistiu, na maior parte, em convocar os químicos brasileiros, de todos os quadrantes, para escreverem a propósito de seus estudos e investigações e contribuírem (...) assim com a documentação técnica e científica...*".

Santa Rosa publicou a revista até 1986, no final com imensas dificuldades físicas e financeiras. Como a ABQ já mantinha em páginas da revista seus informes, foi para a Associação, na pessoa do Prof. Peter Seidl, que Santa Rosa desejou passar a publicação e o direito de sua marca. Ele não tinha herdeiros diretos (nunca teve filhos) e já era viúvo. Assim, a partir de 1987 a RQI passou a pertencer a ABQ. De imediato, Seidl assumiu a editoria da publicação. As notícias da associação foram durante um tempo publicadas num encarte chamado CADERNO DA ABQ.

A RQI passou por mudanças, períodos melhores e piores, até se estabelecer como uma publicação trimestral. Entendeu a Direção da Associação que a RQI não devia ir ao mercado conseguir seu financiamento por meio de publicidade. Não é o mister da ABQ. Assim a revista se manteve (e se mantém) com os recursos da entidade. Nos últimos tempos o custos de impressão tornaram-se impeditivos e a revista passou a ser somente virtual (eletrônica). Seu Editor desde 2010 é o Prof. Julio Carlos Afonso.

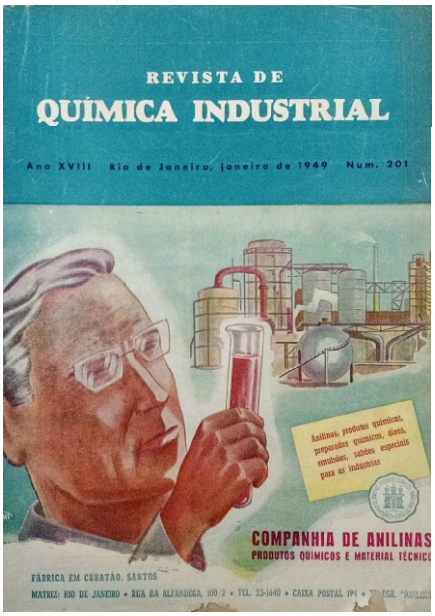
Nos anos 2000 para cá, no caso do Brasil, se começa a falar com mais ênfase e constância em Química Verde ou Química Sustentável. Utilizamos no Brasil a tradução literal de alguns países europeus e dos EUA que designam como *Green Chemistry*.

Seidl lembrando muito de Santa Rosa, pela determinação e por ver além do seu horizonte, já aposentado da UFRJ, insiste e consegue que a Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro funde a Escola Brasileira de Química Verde – EBQV. O intercâmbio com outras instituições que veem a mais tempo atuando nesta área é imediato, como no caso da Universidade de York, no Reino Unido. A troca de conhecimento é constante.

A EBQV começa a realizar encontros, reunir profissionais da academia e de empresas e precisa criar um espaço para divulgação de suas realizações. Seidl que sempre foi um dos dirigentes da ABQ propõe a criação de novo Caderno nos moldes do que a ABQ havia tido no passado. E assim surgiu o CADERNO DE QUIMICA VERDE que tem como Editor, o próprio Seidl.

Esse espaço é a porta de divulgação para o desenvolvimento dos assuntos da Química Verde no Brasil. Assim como Santa Rosa lá no seu início, Seidl também escreve, contata pessoas para dar depoimentos e artigos, busca patrocínios. Sua razão? Acreditar que no futuro os processos químicos trabalhados com um enfoque sustentável possam melhorar a vida das pessoas. É seu legado.

São empreendedores que estão além de seu tempo. Com sonhos e realizações.



Capa da edição de janeiro de 1949

QUÍMICA VERDE
Cápsulas

Δ São quatro, e não um, os brasileiros contemplados pelo Ig Nobel do ano passado! Além do pesquisador da Universidade de Lavras que apontou à equipe japonesa a caverna onde foi encontrado o inseto cuja fêmea tem o pênis e o macho a vagina, há três outros vencedores. São do Departamento de Zoologia da UFPE os primeiros a identificar sangue humano nas fezes do morcego-vampiro da Caatinga nordestina.

Δ Entre os sentidos, o olfato é o mais difícil de caracterizar. Inclusive, para certos odores, o nariz humano é mais sensível que qualquer instrumento. Mesmo assim há progresso. Há um número crescente de moléculas que foram capturadas em matrizes inertes e identificadas por GC/MS. Suas respectivas combinações podem ser associadas a certos odores conhecidos.

Δ A ativação de ligações carbono-carbono saturadas vem desafiando químicos orgânicos sintéticos há quase cinquenta anos. A sua inserção entre dois átomos de carbono adjacentes então nem era cogitada! Agora, ao que tudo indica, o caminho para sínteses estereoespecíficas para preparar famílias de moléculas encontradas em produtos naturais pode ser obtida combinando a bifuncionalidade e o metal do agente alquilante..

Δ A versatilidade de nanotubos de carbono não é mais novidade mas, até recentemente, substituir nanoporos biológicos altamente seletivos, não estava entre as muitas de suas potenciais aplicações. Bi-camadas, capazes de formar canais com uma molécula de espessura poderão vir a ser substituídas por estes materiais em membranas para dessalinização da água do mar.

VIII Encontro da Escola Brasileira de Química Verde

3 e 4 de setembro de 2018, Três Lagoas, MS

A tendência mundial no sentido da sustentabilidade resultou na substituição de produtos de origem fóssil, como petróleo e gás natural, por aqueles baseados em fontes renováveis. O Brasil tem um reconhecido potencial para a geração de tecnologias a partir da biomassa, agregando valor a produtos e subprodutos de segmentos que já são altamente competitivos como a agropecuária e de recursos florestais. A globalização de cadeias produtivas levou muitas empresas dos setores de energia, química e de materiais a escolherem o país para o estabelecimento de parcerias de pesquisa, desenvolvimento e inovação em química verde.

Entretanto, existem ainda problemas significativos na em abordagem de questões que combinam a criatividade e liberdade de investigação, características de trabalho acadêmico, com os recursos financeiros e informações sobre assuntos que constituem propriedade intelectual que empresas dispõem para executar projetos envolvendo conhecimentos que ainda não existem e ainda precisam ser devidamente identificados e testados.

É vital apontar os problemas reais que surgem de parcerias entre pesquisadores formados em ambientes culturais muito diferentes (e frequentemente antagônicos) que, entretanto, mostram uma disposição de correr riscos apontando "as regras do jogo" e os limites que precisam ser estabelecidos nestas relações de confiança. Finalmente o papel de agentes interessados nos resultados de trabalhos desta natureza (como órgãos de financiamento e editoras de periódicos científicos) para contornar problemas precisa ser devidamente explorado.

Neste sentido, o VIII Encontro da Escola Brasileira de Química Verde terá como objetivos:

→ Convidar especialistas ao nível da fronteira do conhecimento mundial para apresentarem palestras sobre temas de interesse geral para a segurança, integridade do meio ambiente e sustentabilidade econômica e social de processos químicos;

Local do evento

→ Promover a discussão de temas de interesse para a inovação no aproveitamento de resíduos de conversão química e bioquímica de biomassa utilizada em unidades localizadas no país;

→ Proporcionar uma oportunidade para que profissionais e alunos apresentem resultados de seus trabalhos de pesquisa sobre a análise, transformação química, conversão em matérias primas e materiais e a utilização de resíduos de processos a partir de micro-organismos, plantas e animais;

→ Selecionar e premiar os autores dos melhores trabalhos e lhes proporcionar condições de investir em novos projetos.

Local:

- INSTITUTO SENAI DE INOVAÇÃO BIOMASSA
- Três Lagoas, Mato Grosso do Sul
- E-mail: inovacao@ms.senai.br
- Telefone: 0800 707 0745
- www.ms.senai.br

Datas Importantes:

- Inscrições - 30 de maio a 3 de agosto
- Pagamentos - Desconto de 50% até 1 de julho; Desconto de 20% até 3 de agosto
- Submissão de resumos - 30 de maio a 3 de agosto
- Divulgação dos trabalhos selecionados - 17 de agosto

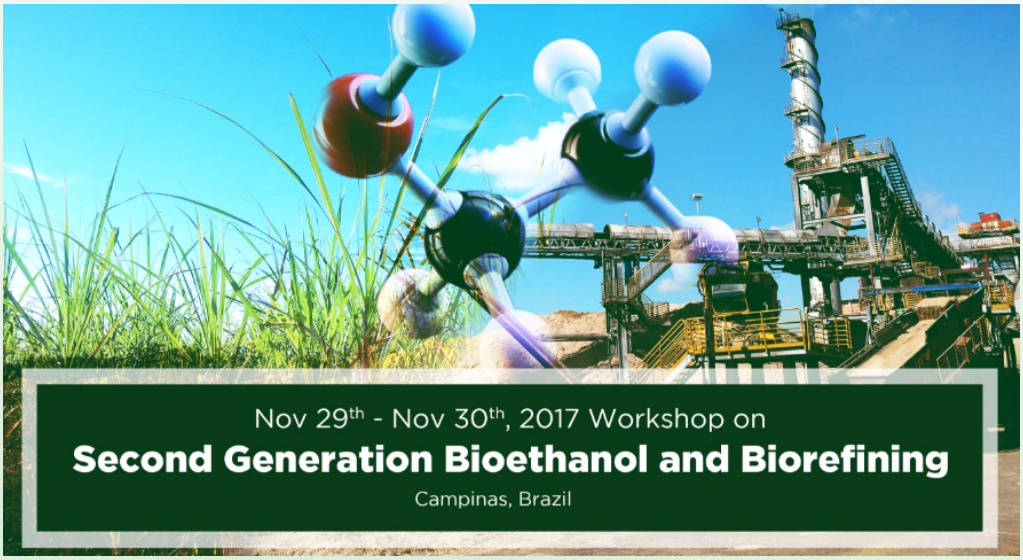
QUÍMICA VERDE
Eventos

Second Generation Bioethanol and Biorefining

Realizado no CTBE, um dos quatro Laboratórios Nacionais do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), nos dias 29 e 30 de novembro de 2017, o evento reuniu convidados e palestrantes da indústria, pesquisadores e acadêmicos atuantes no desenvolvimento da próxima geração de biocombustíveis e químicos de origem renovável, nacionais e internacionais.

Na sessão de Biomassa, Douglas Karlen (USDA) apresentou dados sobre o uso da palha da cana-de-açúcar para a produção de biocombustíveis e bioenergia. João Nunes Carvalho (Projeto SUCRE-CTBE), sobre os impactos na qualidade do solo e na longevidade do canavial quando parte da palha não é removida do campo. Suleiman Hassuani e José Bressiani, sobre os métodos de transformação da biomassa em combustíveis aplicados, respectivamente, no CTC e na GranBio.

Na pauta de Pré-tratamento, Xiaowen Chen



(NREL) e Carlos Driemeier (CTBE) apontaram a corrosão de materiais e o desgaste das brocas como alguns dos fatores limitantes ao processamento da cana-energia no Brasil e no mundo. Luiz Pereira Ramos (UFPR), falou sobre a importância do CSF (do inglês, *combined severity factor*) no pré-tratamento da matéria-prima.

Carlos Driemeier (CTBE) apresentou fotografias (ou tomografias) geradas pelo acelerador Sinctrotron, localizado no LNLS/CNPEM, que revelaram a existência de minerais dentro de frações nanométricas dos materiais lignocelulósicos. O mesmo levantou questões acerca da forma como os resíduos minerais (como terra) penetram nas estruturas vegetais e o impacto positivo no processamento ao impedir a entrada de impurezas na biomassa.

Novozymes e Lallemand destacaram progressos no mercado de enzimas e leveduras. VTT Finland, na segunda geração. Boris Stambuk (UFSC), dados não publicados sobre leveduras geneticamente modificadas para a fermentação de xilose. Mario Murakami (CTBE), a despolimerização enzimática das paredes celulares vegetais. Leandro Vieira dos Santos (CTBE), um atlas genômico da segunda geração usado nas pesquisas com leveduras.

No bloco de Biomateriais, Orlando Rojas (Aalto University) apresentou bioprodutos em escala nanomolecular de origem biológica, Valdeir Arantes (USP), nanocristais e Juliana Bernardes (LNNano), nanofibras celulósicas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar.

Na sessão de Química Verde, Carolina Grassi (CTBE) comentou sobre a contribuição da Biotecnologia na captura de CO_2 e na comercialização de produtos químicos renováveis, bem como a viabilização da fermentação de n-butanol. Gabriel Gorescu (Solvay), a substituição no mercado de produtos químicos gerados por processos químicos por biotecnológicos. João Cherubim (Amyris), o desenvolvimento de um adoçante substituto do açúcar. José Pradella (Braskem), o desenvolvimento de tecnologias competitivas que viabilizem a expansão de químicos de renováveis e o lançamento da primeira planta industrial de biopolímeros no Rio Grande do Sul.

Daniel Atala (CTBE) apresentou possibilidades para reduzir emissões gasosas e automatizar usinas de etanol, ou "Usina 365". Antônio Stuchi, o cenário produtivo de E2G na Raízen. Martin Mitchell (Clariant), Diego Cardoso (DSM) e Jorge Martinez (Axis) comentaram sobre os desafios para o escalonamento, o aumento de produtividade e a otimização das plantas de etanol 2G

Artur Milanez (BNDES), Raquel Coutinho (Petrobras), Igor Ferreira Bueno (FINEP), Bernardo Silva (ABBI) e Rubens Maciel Filho (FAPESP) apontaram que a adesão da sociedade à bioeconomia está atrelada, entre outros fatores, a uma melhor comunicação com o público em geral, assim como vem ocorrendo com os carros elétricos, ao desenvolvimento de políticas públicas de fomento à indústria e à inovação de renováveis (como o RenovaBio), assim como a redução da carga tributária e dos trâmites burocráticos que aumentam o custo Brasil.

Para finalizar, Rubens Maciel destacou a importância do BIOEN, da FAPESP, para garantir a competitividade do Brasil no mercado mundial de biocombustíveis. O programa atua em toda a cadeia do etanol: biomassa, tecnologias para biocombustíveis, motores, biorrefinarias e estudo dos impactos sociais, econômicos e ambientais. A nova edição do evento já está prevista para 2018.

Boa audiência

Fonte: http://ctbe.cnpem.br/

Técnicas Agrícolas para a Produção Sustentável

Adriana K. Goulart[1], Ana Karolina M. Figueiredo[1,2], Francielle R. D. Lima[3], Isabela C. F. Vasques[3], Jakeline R. Oliveira[3], João José G. S. M. Marques[3], Renata C. Chinda[1], Peter R. Seidl[1]

[1.] Escola de Química da UFRJ, [2.] Agência Nacional do Petróleo (ANP), [3.] Departamento de Ciência do Solo da UFLA

Introdução

A produção de matérias-primas agrícolas deve atender requisitos de tecnologia e logística para alcançar produtividade e rentabilidade compatíveis com uma produção industrial competitiva. Assim, esta edição abordará técnicas e tecnologias que asseguram uma produção agrícola em larga escala, economicamente viável e com baixo impacto sobre o meio ambiente e a saúde humana.

Aplicação de Minerais no Manejo do Solo

Além do carbono (C), oxigênio (O) e hidrogênio (H) (elementos orgânicos), treze elementos minerais são considerados essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas. Esses são divididos por aspectos puramente quantitativos em:

- macronutrientes: nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S);
- micronutrientes: boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e zinco (Zn).

O manejo adequado de minerais para a correção e fertilização do solo será detalhado a seguir.

Correção da Acidez

Os solos podem ser naturalmente ácidos devido às deficiências próprias em bases do material de origem ou aos processos de formação que favorecem a remoção de elementos básicos como K, Ca, Mg, Na, entre outros. Além disso, podem ter sua acidez aumentada por cultivos e adubações que levam a tal processo.

O ajuste da acidez é mais imprescindível que a aplicação de fertilizantes, pois o pH do solo é o fator que mais afeta a disponibilidade de nutrientes às culturas. Portanto, antes da adubação e, na verdade, antes mesmo do preparo do solo, deve-se analisar as condições de acidez.

Diversas são as técnicas para corrigir a acidez do solo, tais como: a reciclagem dos restos culturais, o uso de adubação verde e orgânica e a calagem, que é a prática mais utilizada em função do calcário ser um insumo relativamente barato e de retorno elevado a curto prazo.

Os materiais corretivos normalmente utilizados na calagem são óxidos, hidróxidos, carbonatos e silicatos de Ca e/ou Mg, além de escórias de siderurgia, que são subprodutos da indústria do aço constituídos por silicatos e óxidos de Ca e/ou Mg com alto poder neutralizante.

Os benefícios do emprego das técnicas de correção incluem: a diminuição da toxidez de Al, Fe e Mn, a alta disponibilidade de Ca e Mg, a eficiência elevada da adubação, a maior atividade dos organismos benéficos presentes no solo, o aumento da mineralização da matéria orgânica e consequente disponibilização de N, P, S e B.

Fertilização do Solo

O fertilizante é um produto fornecedor de um ou mais nutrientes para as plantas, podendo ser classificado como mineral ou orgânico, natural ou sintético. Tem como intuito aumentar a produtividade e a vida útil das culturas agrícolas para fins industriais, além de otimizar a área nacional cultivada, por permitir a ocupação de solos com limitações nutricionais severas e sujeitos à grande variabilidade pluvial.

Figura 1 - Preparação do solo para o cultivo

Fertilizantes Nitrogenados

A ureia é o fertilizante nitrogenado mais usado no mundo, devido a sua concentração, custo e facilidade de fabricação. Ela possui 45 % de N na forma amídica, maior teor quando comparado a outros, como o sulfato de amônio (21 %) e nitrato de amônio (33 %). No Brasil, a ureia é produzida a partir de amônia e gás carbônico nas Fábricas de Fertilizantes Nitrogenados (FAFENs) da Petrobras. As unidades produtoras da Bahia e Sergipe utilizam o NH_3 e CO2 oriundos do gás natural, enquanto a do Paraná, o resíduo asfáltico (RASF).

Na FAFEN-PR, o RASF é gaseificado e o CO2 e o H2 são separados do produto da reação. Na usina de purificação do ar, o O2 e o N2 são removidos para posterior utilização na gaseificação e na síntese de amônia, respectivamente. Junto com a ureia são produzidos amônia, CO2, metanol e enxofre. Essa tecnologia de produção é, portanto, sustentável, por utilizar como matérias-primas o resíduo asfáltico, o CO2, entre outros subprodutos gerados pela mesma usina.

Fertilizantes Fosfatados

Os fertilizantes fosfatados provêm do processamento de rochas naturais ricas em fosfato de cálcio do grupo da apatita. No Brasil, os complexos mínero-industriais se situam em São Paulo, Minas Gerais e Goiás. O minério, após lavrado, é submetido às operações de beneficiamento que resultam na geração de amônia, enxofre e ácidos sulfúrico e fosfórico. Esses ácidos aumentam a solubilidade do fósforo contido no concentrado oriundo do beneficiamento, produzindo os superfosfatos simples (SS) e triplo (ST), conforme o ácido aplicado seja o sulfúrico ou o fosfórico respectivamente. Já a reação do concentrado com amônia e ácido fosfórico produz os fosfatos de monoamômio (MAP) e diamônio (DAP).

A produção do ácido fosfórico no Brasil ocorre via ácido sulfúrico. Além de ser um produto perigoso, o enxofre é importado, já que o país não possui reservas naturais economicamente viáveis. Outra desvantagem dessa rota é que, para cada tonelada de ácido fosfórico, são geradas entre 4 e 5 toneladas de fosfogesso, um total de 4,5 milhões de toneladas por ano somente no Brasil. O subproduto da matriz de rocha fosfatada formada em solo americano contém urânio (U), tório (Th) e rádio (Ra) como contaminantes, cujas radioatividades naturais inviabilizam o reuso. O rádio forma radônio (Rn) por decaimento nuclear. Esse último é um gás inodoro e incolor que pode causar câncer de pulmão quando inalado em altas concentrações.

O fosfogesso brasileiro, entretanto, possui baixa atividade de radionuclídeos naturais (Ra). As concentrações de 226Ra (251 Bq/kg) e 228Ra (226 Bq/kg) são inferiores ao máximo recomendado pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA)

(1000 Bq/kg) e pela Agência Proteção Ambiental (EPA) dos EUA (370 Bq/kg). Isso permite seu uso na fabricação de elementos cerâmicos de alta resistência, cimento Portland de baixa qualidade (substituto do gesso natural), entre outros materiais de construção. Também pode ser empregado para fins agrícolas, como condicionador do solo ao favorecer a adição de Ca e S e, assim, o desenvolvimento das plantas. Este último pode ligar-se ao alumínio (Al) tornando-o menos disponível, logo tóxico, às plantas.

As vias clorídrica ou nítrica, a lixiviação em pilhas ou tanques e a produção de fertilizantes organo-fosfatados e termofosfatos são vias alternativas. Os ácidos clorídrico e nítrico melhoram o aproveitamento do minério e de seus rejeitos, aumentam a recuperação dos subprodutos e reduzem os impactos ambientais. O uso do ácido clorídrico possui uma vantagem adicional, que é a capacidade de produção subaproveitada no país.

Fertilizantes Potássicos

Cerca de 90% da produção de fertilizantes potássicos ocorre sob a forma de cloreto de potássio (KCl). O potássio ocorre majoritariamente em minerais silvinita (KCl) e carnalita ($KMgCl_3.6H_2O$) e é um recurso limitado e concentrado em poucos países, tal como o petróleo, mas sem substitutos. O Brasil importa 92% do potássio que consome do Canadá e da Rússia. Os 8% restantes provêm da exploração da mina de Taquari-Vassouras (Sergipe) pela empresa Vale Fertilizantes. O beneficiamento consiste nas etapas de britagem, concentração, secagem, compactação, dissolução e salmoroduto. Esta técnica é largamente empregada devido às vantagens econômicas, embora tenha um alto consumo energético na secagem e de insumos químicos para a flotação na concentração.

A diminuição da importação de potássio, dos impactos ambientais e dos custos da sua produção é possível com o emprego da técnica “rochagem“ ou do “pó-de-rocha”, em que rochas moídas são aplicadas diretamente ao solo. Assim como na calagem e fosfatarem, que são práticas agrícolas corriqueiras. A moagem a seco reduz drasticamente o consumo de água, em comparação ao processo convencional. Outra grande vantagem é a alta disponibilidade de rochas com propriedades adequadas em todo o território nacional e de indústrias suficientes para fazer essa transformação.

A técnica da rochagem também possibilita a liberação mais lenta/controlada dos nutrientes para o solo, o que implica no uso otimizado dos minerais e menores perdas com o carreamento pela drenagem. Por fim, a técnica permite o aproveitamento dos subprodutos da mineração e garimpo, integrando dois setores econômicos relevantes, a mineração e a agricultura.

Apesar dos ganhos econômicos com o menor passivo ambiental, a rochagem ainda é tida como um processo alternativo ou complementar de fertilização. Além do desafio de adequar o fornecimento dos nutrientes nas quantidades e no tempo para cada cultura, é preciso reduzir custos para superar a baixa solubilidade e concentração do potássio presente na maioria das rochas e, produzir assim, doses relativamente altas e com granulometria bem fina do mineral.

Pesticidas e Herbicidas

As moléculas de pesticidas devem idealmente atuar como agentes seletivos de proteção das culturas contra doenças, plantas daninhas e insetos, sob diversas condições ambientais. Também não devem prejudicar a saúde humana e animal, apresentar pouco tempo de vida, não serem bioacumuladoras e nem serem decompostas em substâncias nocivas quando aplicadas ao solo, às plantas ou em contato com a água. O alcance de tais propriedades ideais está sendo cada vez mais exigido por várias legislações governamentais, como a 91/414/EEC, que regulamenta o uso e a comercialização de cerca de 100 pesticidas em toda a Europa. Tais políticas de restrição permitiram que a demanda de 1 kg por hectare de herbicidas tradicionais como 2,4-D se reduzissem para 0,01 kg por hectare para seus equivalentes modernos.

Plantações de trigo tratadas com pesticidas apresentam em torno de 2% de infecções contra 80% em lavouras consideradas "orgânicas", livres da adição de

produtos químicos sintéticos. Para compensar as perdas triplica-se, geralmente, a área plantada, o que torna questionável a sustentabilidade da prática. Em 1846, o ataque de batatas por fungos *Phytophthora infestans* resultou na morte de 1,5 milhão de pessoas por fome na Irlanda.

A *Bordeaux misture, Dithane* (ditiocarbamato de zinco e manganês) e *Revus* (mandipropamida), é um defensivo que permitiu reduzir tais perdas para valores inferiores a 15%, mesmo em um verão úmido, garantindo assim, o suprimento do alimento nas futuras gerações.

O glifosato, por exemplo, atua de forma seletiva pois bloqueia uma enzima presente apenas na estrutura vegetal, não interferindo no metabolismo animal. *Azadirachtin* é um dos vários tipos de produtos químicos naturalmente produzidos por plantas contra o ataque de pragas. *Indoxacarb* é outro pesticida seletivo, atuante apenas no metabolismo de lagartas que atacam culturas de algodão, soja, tomates, pimentas, alfafa e repolho.

Do fungo *Strobilurus tenacellus* extraem-se estrobilurinas, um grupo de compostos químicos instável na presença de luz, porém altamente efetivo contra a ocorrência da ferrugem-da-soja, doença que atinge as plantações de soja nacionais. O *spirotetramat* é outro inseticida inovador, o qual é carregado na seiva das plantas e age contra pulgões, moscas brancas, entre outros, que atacam as raízes.

A ocorrência de insetos ou plantas resistentes a algum pesticida ou herbicida pode estar associada a alguma mutação genética que se propaga ao longo das próximas gerações.

Caso o pesticida deixe de atuar bloqueando a ação de uma determinada enzima é preciso identificar o arranjo anormal dos átomos no sítio ativo da mesma para então desenvolver alternativas mais efetivas, como é o caso do Alverde, inseticida a base de metaflumizone, usado em batatas contra besouros Colorados já resistentes à toxina glicoalcalóide, pesticida comumente usado nas lavouras.

Outra alternativa que pode ser usada é alternar periodicamente o produto químico aplicado.

Biotecnologia na Agricultura

A biotecnologia na agricultura está relacionada com o uso de técnicas de ciência molecular, engenharia genética e sequenciamento de DNA para assegurar a saúde do solo e identificar traços do cultivo que são benéficos para aumentar a resistência ao ataque de pragas, para garantir o crescimento em diferentes ambientes (principalmente em climas secos) e para ressaltar características favoráveis ao emprego da colheita mecanizada e ao processamento industrial, como o aumento do teor de açúcares na cana-de-açúcar.

A linha de pesquisa em microbiomas desenvolve alternativas biológicas naturais para substituir o uso de fertilizantes e pesticidas químicos.

Um dos exemplos são os biocontroladores de pragas agrícolas ou biopesticidas a base de fungos entomopatogênicos ou parasitoides, cuja participação no mercado é superior a 1 bilhão de dólares. Do *Bacillus thuringiensis* (Bt) se produz um inseticida microbiano em pó aplicado contra larvas de insetos que se alimentam de folhas. Já do *Bacillus subtilis*, produz-se um biofungicida.

Outro artifício investigado por pesquisadores são sinais químicos que induzem a comunicação entre plantas, para que produzam em conjunto moléculas de defesa natural contra o ataque de algum agente externo. Há também armadilhas a base de feromônios que atraem insetos em orquidários dos EUA desde 1990.

Já a fixação biológica de nitrogênio (FBN) consiste no uso de bactérias existentes na raiz das plantas e que produzem a enzima nitrogenase para reduzir o N2 disponível na atmosfera à NH3, tornando-o disponível para consumo das plantas e outros organismos (chamados de fixadores de N2 ou diazotróficos). Assim, reduz-se a adição de fertilizantes nitrogenados no solo e aumentam-se as vantagens econômicas e ecológicas da plantação. Da mesma forma, atuam os inoculantes contendo *Penicillium bilaiae*, um fungo que solubiliza o fosfato à forma assimilável pela planta.

Agricultura de Precisão

Ainda há muito o que avançar tecnicamente na mecanização e automação agrícola no Brasil. Apenas a perda financeira com a defasagem do maquinário usado nos canaviais equivale ao investimento em novas usinas de etanol com capacidade de moagem de 2,5 milhões de toneladas por safra.

A produção em larga escala, otimizada, econômica e sustentável de *commodities* agrícolas exige que métodos e equipamentos usados no cultivo e na colheita sejam de alto desempenho e integrados com o manuseio, o transporte e o armazenamento da matéria-prima vegetal.

Sistemas de colheita mecanizada, lavagem e condicionamento eficientes e específicos para cada estrutura vegetal também contribuem para reduzir custos de transporte até a indústria (ao aumentar a densidade dos *pallets*) e minimizar o teor de impurezas minerais em biomassas, um importante desafio para a valorização dessas.

Além do enfoque produtivo, a integração da agricultura com dispositivos eletrônicos permite o gerenciamento detalhado dos solos e das culturas, com aplicações precisas e em taxas variáveis de insumos, como corretivos, defensivos, fertilizantes, ou mesmo da irrigação.

Por exemplo, o monitoramento das taxas de colheita e de remoção do campo de apenas 50% dos resíduos da colheita dos grãos de milho e da cana-de-açúcar indicou uma melhora significativa na proteção do solo contra erosões provocadas por vento e água, na provisão de carbono aos microrganismos naturalmente encontrados no ambiente, na ciclagem de nutrientes orgânicos e na retenção de água pelas plantas.

As ferramentas de sistemas de informação geográfica (SIG), por sua vez, permitem avaliar parâmetros relacionados ao uso da terra, a proximidade da vegetação nativa de áreas urbanas ou viárias, o risco de erosão, a ordem dos canais de drenagem e a capacidade de sustentação de matas nativas. Também inclui o nível de contaminação ambiental, o qual é estipulado pela resolução CONAMA 420 de 2009, alterada pela resolução 430 de 2013. A mesma apresenta as concentrações das substâncias potencialmente tóxicas presentes no solo e na água, advindas de materiais como agrotóxicos, fertilizantes e resíduos depositados por indústrias e centros urbano, sendo eles:

- valor de referência de qualidade (VRQ): teores naturais da substância no solo;
- valor de prevenção (VP): concentração limite da substância no solo, quando ele é ainda capaz de sustentar suas funções principais;
- valor de investigação (VI): concentração da substância no solo e na água subterrânea cuja exposição padronizada apresenta riscos potenciais à saúde humana (diretos ou indiretos).

A identificação das fragilidades das áreas auxilia a formação de uma ordem de prioridades para a recuperação ambiental local, tal como é feito em estudos de zoneamento ecológico-econômico. Indicadores de qualidade ambiental são usados por diversas instituições para identificar possíveis focos de contaminação e o grau de fragilidade das áreas afetadas.

São exemplos:

→ IRENA (Agência Ambiental Europeia - AEA);

→ Agroecoindex (Argentina);

→ ISAGRI (Unicamp);

→ AMBITEC-AGRO (Embrapa).

A inteligência artificial, a internet das coisas, a robótica, os nanosatélites e a logística são alguns recursos aplicados para a gestão e o monitoramento de territórios, a mitigação de riscos, a preservação da biodiversidade, a fiscalização e automação de serviços prestados nas lavouras, a identificação de eventos de causa natural e a construção de mapas da ocupação do solo.

A Tabela 1 (na página seguinte) reúne algumas *startups* nacionais que já aplicam algumas dessas tecnologias inovadoras para a aquisição de uma produção agrícola mais sustentável e descrições das suas principais atividades.

Nome da *Startup*	Descrição
Benson Hill Biosystems (BHB) (EUA)	Plataforma de descoberta genética de plantas.
Caribou Biosciences (EUA)	identifica traços benéficos ou negativos de um cultivo, microorganismo, vegetal ou animal e usam a edição genética para atingir melhores resultados. Atuam nas áreas terapêutica, biotecnologia agrícola, pesquisa biológica e biotecnologia.
ZeaKal (EUA)	Usa modificação genética em sementes de soja para produzir maiores quantidades de óleo.
Crop Enhancement (EUA)	Recobre sementes quimicamente para combater pragas e aumentar a produtividade das culturas e controla o escoamento de agroquímicos, minimizando o uso de pesticidas.
AgraQuest (EUA)	Desenvolve insumos de culturas biológicas para o agronegócio.
Indigo (EUA)	Revestimento de sementes microbianas para que o algodão cresça em condições de seca.
Inocucor (EUA)	Soluções microbiológicas para plantas, solo e sementes.
Aphea.Bio (EUA)	'Biopesticidas' à base de microrganismos naturais.
NewLeaf Symbiotics (EUA)	Bactérias simbióticas - pigmentados rosa metilotróficos facultativos (*Pink Pigmented Facultative Methylotrophs* (*PPFMs*)) - que melhoram o acesso das plantas aos nutrientes essenciais, acelerando o crescimento.
Agrivida (EUA)	Enzimas que aumentam a eficiência da alimentação de aves, suínos, lácteos e bovinos.
Phytelligence (EUA)	Cultura de tecidos e testes genéticos para árvores já no campo e venda de porta-enxerto para que as frutas cresçam mais rápido, com menos insumos, usando um meio de cultivo rico em nutrientes.
SpecLab (Brasil)	Sensores para medir a radiação infravermelha liberada pelas moléculas de nutrientes do solo identificando de forma precisa todas as características dos fertilizantes presentes.
Agrosmart (Brasil)	Sensores, dados meteorológicos, processamento de imagens e uma plataforma online que permite ao agricultor, em tempo real, monitor diversas variáveis ambientais.
Treevia (Brasil)	Sensores sem fio para monitoramento remoto de ativos florestais e integração dos dados levantados em uma plataforma única.
Promip (Brasil)	Controle biológico e manejo integrado de pragas, com foco na entomologia, fitopatologia e plantas daninhas.
CropWatch (Brasil)	Biossensores que identificam agentes biológicos causadores de doenças em plantas.
BPI – Biotecnologia Pesquisa e Inovação (Brasil)	Biologia molecular e sequenciamento genômico voltados para o agronegócio, a saúde e a tecnologia da informação.
Plant Impact (Brasil)	Bioestimulantes que melhoram a mobilidade de cálcio, a resistência e o rendimento global de plantações de soja.
Yoorin Fertilizantes (Brasil)	Transforma minerais em fertilizantes de alta eficiência.
Biomics (Brasil)	Prospecção e produção de microrganismos para a agricultura (controle biológico e bioestimulantes) e o tratamento de efluentes sanitários e industriais (otimização biológica de sistemas e degradação de resíduos específicos).
Perfect Flight (Brasil)	Análises de pulverizações acessadas por computadores com internet, *smartphones* e *tablets* Android e iOS.

Tabela 1 - Startups voltadas para o agronegócio

Bibliografia

ANFAVEA. Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores. Anuário Estatístico da Indústria Automobilística Brasileira. Disponível em: <http://www.anfavea.com.br> acesso 30 jan. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 420 de 30 de dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> acesso 30 jan. 2018.

BROETTO, T. Indicadores de impactos ambientais da agropecuária em bacias hidrográficas. Tese (Doutorado em Ciência do solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2016.

CANUT, M. M. C. Estudo da viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais. p.1-142, 2006.

CTBE. Workshop on Second Generation Bioethanol and Biorefining. Campinas, Brazil, 2017. Disponível em:<http://pages.cnpem.br/2gbioethanol/program/> acesso 30 jan. 2018.

DIAS, E. G.; LAJOLO, R. D. O meio ambiente na produção de fertilizantes fosfatados no Brasil. In: Agrominerais para o Brasil. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. Cap.6, p.105-124, 2010.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1915669/embrapa-estuda-tecnologias-para-evitar-volatilizacao- do-gas-amonia-da-ureia> acesso 10 dez. 2017.

FREITAS, E. P. et al. Indicadores ambientais para áreas de preservação permanente. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental -Agriambi, v. 17, n. 4, 2013.

FAO, FAOSTAT. Food and agriculture organisation of the United Nations. Retrieved on, v. 15, 2008. Disponível em: <http://faostat.fao.org/> acesso 30 jan. 2018.

GIRARDIN, P.; BOCKSTALLER, C.; WERF, H.V. Indicators: tools to evaluate the environmental impacts of farming systems. Journal of sustainable agriculture, v. 13, n. 4, p. 5-21, 1999.

IEA – INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. http://www.iea.sp.gov.br/

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A.. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. Chemical reviews, v. 106, n. 9, p.4044-4098, 2006.

KULAIF, Y. Relatório Técnico 52 - Perfil do Potássio. Ministério de Minas e Energia e Banco Mundial, p. 1-40, 2009.

LOPES, A. S. Manual Internacional de Fertilidade do Solo. rev. e amp. Piracicaba: Potafos, 1998.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. A. Career Perspective on Soil Management in the Cerrado Region of Brazil. Advances in Agronomy, v. 137, p. 1-72, 2016.

LOPES, A. S.; SILVA, M. C.; GUILHERME, LRG. Acidez do solo e calagem. ANDA (Associação Nacional para Difusão de Adubos). Boletim técnico, São Paulo, SP, n. 1, p. 3, 1991.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F.. Rochas & minerais industriais: usos e especificações. CETEM/MCT, p. 1-40, 2008.

NOVACANA. Perdas com colheita mecanizada são equivalentes ao preço de 9 novas usinas, mostra CTBE. 2017. Disponível em: <https://www.novacana.com/n/cana/colheita/perdas-colheita-mecanizada-equivalente-preco-usinas-ctbe-051217/> acesso 30 jan. 2018.

NYKO, D. et al. A evolução das tecnologias agrícolas do setor sucroenergético: estagnação passageira ou crise estrutural?. BNDES Setorial, n. 37, mar. 2013, p 399-442, 2013.

POPOV, D. Entrevista com Éder Martins, pesquisador da EMBRAPA. 2016. Disponível em: <http://www.projetosojabrasil.com.br/rochagem-vira-opcao-barata-para-melhorar-na-fertilidade-do-solo/>. acesso jul. 2017.

SUCRE. Estudo revela impurezas minerais da palha de cana-de-açúcar recebida pelas usinas e os efeitos no processamento na indústria. http://pages.cnpem.br/sucre/2018/01/31/estudo-revela-impurezas-minerais-da-palha-de-cana-de-acucar-recebida-nas-usinas-e-os-efeitos-no-processamento-na-industria/

VALE S.A. Recursos Minerais no Brasil - problemas e desafios. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências. 2016.

YANCY-CABALLERO, D. et al. Mineral Particles in Sugar Cane Bagasse: Localization and Morphometry Using Microtomography Analysis. Energy & Fuels, v. 31, n.11, p. 12288-12296, 2017. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b0224.

Breve panorama da produção mundial de bioetanol de segunda geração

Antonio Calil Neto, Estevão Freire e Maria José O. C. Guimarães
Escola de Química/UFRJ

A bioenergia é atualmente uma alternativa de energia renovável dentre as existentes hoje em estágio comercial, gerando benefícios perceptíveis nos três pilares do desenvolvimento sustentável, conforme estabelecido na Cúpula Rio-92: social, ambiental e econômico. Além de reduzir substancialmente as emissões de carbono, a produção de bioetanol, biodiesel e outros biocombustíveis modernos também promove a geração de empregos e renda, especialmente nas regiões rurais do Brasil e de outros países, onde são detectadas as maiores concentrações de pobreza. Essa política se apoia na compreensão de que a bioenergia eleva a segurança energética dos países produtores no médio e longo prazo, gerando receita, notadamente através de exportações de combustíveis líquidos, como bioetanol e biodiesel, além da substituição de combustíveis fósseis importados (CGEE, 2012).

Até o início de 2010, as tecnologias de produção dos biocombustíveis com base na biomassa lignocelulósica, tal como o bioetanol celulósico, ainda se encontravam em estágios iniciais de pesquisa, em plantas piloto ou em plantas de demonstração. Atualmente já é uma realidade a existência de empresas produtoras em escala comercial do bioetanol de segunda geração.

Devido a limitações tecnológicas, poucas empresas, em todo o mundo, alcançaram o patamar de produção em escala comercial, destacando-se sete: GranBio (Brasil), Raízen (Brasil), Poet-DSM (EUA), Beta Renewables (Itália), Synata Bio (EUA), DuPont (EUA) e Enerkem (Canadá) (NOVACANA, 2016a).

Em dezembro de 2016, a Synata Bio adquiriu a unidade de produção de bioetanol de segunda geração da Abengoa, em Hugoton (Kansas, EUA), além de outros ativos, no valor de US$ 48,5 milhões, no contexto do processo de falência e reestruturação da Abengoa. Com isso, a Synata, adquiriu uma das poucas plantas no mundo com potencial para consolidar a escala comercial (SCHILL, 2016).

Plantação de cana-de-açúcar

Hoje podem ser identificadas duas estratégias principais de produção de bietanol a partir da biomassa, as quais consistem em processos biotecnológicos (rota bioquímica, utilizada por quase todos os principais players do segmento) e processos catalíticos (rota termoquímica, utilizada pela empresa Enerkem), embora também possam existir processos híbridos resultantes da combinação das rotas mencionadas (NOVACANA, 2016a; GNANSOUNOU, 2010; CUNHA, 2013).

Dentre as matérias-primas utilizadas para a produção deste biocombustível, destacam-se o bagaço da cana-de-açúcar (Raízen), a palha da cana-de-açúcar (GranBio), a palha de milho (Poet-DSM, Synata Bio e Dupont), a palha de trigo (BetaRenewables), e resíduos sólidos urbanos (Enerkem) (NOVACANA, 2016a).

Palha de trigo

Vale frisar que, nas principais plantas de bioetanol celulósico do mundo que utilizam a rota bioquímica, o desafio tem sido o mesmo: a etapa do pré-tratamento da biomassa. Embora, inicialmente, tenha sido considerada uma etapa simples, Raízen, Granbio, Poet-DSM, Beta Renewables, Synata Bio e DuPont têm encontrado dificuldades nessa fase da produção. A etapa que, a princípio, parecia ser uma das mais simples dentro de uma planta de bioetanol celulósico, tem exigido mais esforços do que se estimava e atrasado de forma significativa as metas iniciais dos principais projetos de bioetanol celulósico em curso no mundo (NOVACANA, 2017).

No entanto, alguns aspectos devem ser destacados, tal como o fato de a DSM ter melhorado as enzimas do processo tanto no desempenho quanto no custo (POET-DSM, 2017), valendo ressaltar que a unidade de segunda geração da Poet-DSM têm atingido seus objetivos de produção depois de estar sem interrupção por um período de cerca de um ano com rendimentos de 70 galões de celulose por tonelada de milho, próximo de sua meta inicial de produção de 72 galões (SAPP, 2017).

Também importa ressaltar que, mesmo sendo a única das principais plantas cuja estrutura não se destina à produção de bioeletricidade, não recebendo, por conseguinte, os créditos decor rentes desta produção, a unidade da Dupont, em Nevada (Iowa, EUA), tem apresentado um pre ço de venda projetado de bioetanol celulósico de US$ 3,31 por galão, semelhante ao da Beta Renewables e da Poet-DSM, em sua planta de 30 milhões de galões por ano. Isto se deve ao fato da utilização de processos melhorados de agregação de matéria-prima, reduzindo o custo da produção da palha de milho de US$ 90 para US$ 52 por tonelada métrica seca (LUX RESEARCH, 2016).

Embora tenha sido atingida a escala comercial, não se pode considerar que a produção de bioetanol de segunda geração tenha alcançado a plena comercialização, principalmente em razão de limitações tecnológicas, a exemplo dos desafios na fase de pré-tratamento, etapa esta cujo grau de maturidade tecnológica tem variado entre a operação em escala pré-comercial e a operação em escala comercial, dependendo da tecnologia de pré-tratamento empregada (NOVACANA, 2016b; EUROPEAN COMISSION, 2015, GARCÍA et al., 2014).

Todavia, para que os entraves tecnológicos sejam superados, faz-se necessária uma maior participação dos principais players do segmento, a exemplo dos mencionados avanços obtidos pela Poet-DSM e pela Dupont, o que, em suma, demanda maiores incentivos, sejam de natureza pública, sejam de cunho privado, com vistas a consolidar a escala comercial, concorrendo para a queda dos preços de produção e o aumento do volume de produção de combustível renovável sem afetar o abastecimento de alimentos.

REFERENCIAS

CGEE. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Sustainability of sugarcane bioenergy. Updated edition. Brasília, DF, 2012.

CUNHA, G.P. Identificação e análise de empresas internacionais produtoras de etanol 2G. Dissertação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

EUROPEAN COMISSION. From the Sugar Platform to biofuels and biochemical. Final report for the European Commission Directorate-Ge neral Energy N° ENER/C2/423-2012/ SI2.673791, 2015.

GARCÍA A.; ALRIOLS M.G.; LABIDI J. Evaluation of different lignocellulosic raw materials as potential alternative feedstocks in biorefinery processes. Industrial Crops and Products 53:102 – 110, 2014.

GNANSOUNOU, E. Production and use of lignocellulosic bioethanol in Europe: Current situation and perspectives. Bioresource Technology, v.101, p.4842-4850, 2010.

LUX RESEARCH (2016). Lux: Cellulosic ethanol price hinges on feedstock cost. Ethanol Producer Magazine. Publicado em: 25 fevereiro 2016. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/13085/ lux-cellulosic-ethanol-price-hinges-on-feedstock-cost>. Acesso em: janeiro de 2018.

NOVACANA (2016a). Opinião Por que as primeiras plantas comerciais de etanol 2G são quase experimentais? Disponível em: <https://www.novacana.com/n/etanol/2-geracao-celulose/ opiniao-primeiras-plantas-comerciais-etanol-2g-quase-experimentais -081116/>. Acesso em: janeiro .

NOVACANA (2016b). Depois de investir US$ 85 milhões, DuPont fecha usina experimental de etanol celulósico. Disponível em: <https://www.novacana.com/n/etanol/2-ge racao-celulose/ investir-dupont-fecha-usina-etanol-celulosico-eua-150116/>. Acesso em: janeiro de 2018.

NOVACANA (2017). Dilema do Etanol 2G: os desafios da matéria-prima celulósica. Disponível em: <https://www.novacana.com/n/etanol/2-geracao-celulose/dilema-etanol-2g-desafios-materia-prima-celulosica-260117/>. Acesso em: janeiro de 2018.

POET-DSM (2017). Poet-DSM plans enzyme manufacturing facility at Project Liberty. Ethanol Producer Magazine. Publicado em: 20 fevereiro 2017. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/14165/poet-dsm-plans-enzyme-manufacturing-facility-at-project-liberty>. Acesso em: janeiro de 2018.

SAPP, M. (2017). POET-DSM's Project Liberty reaching production goals. Biofuels Digest. Publicado em: 12 abril 2017. Disponível em: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2017/04/12/poet-dsms-project-liberty-reaching-production-goals/>. Acesso em: janeiro de 2018.

SCHILL, S.R. (2016). Court accepts $48.5M bid for Abengoa Hugoton from Synata Bio. Ethanol Producer Magazine. Publicado em: 30 novembro 2016. Disponível em: <http://ethanolproducer.com/articles/13947/court-accepts-48-5m-bid-for-abengoa-hugoton-from-synata-bio>. Acesso em: janeiro de 2018.

Expediente

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

Editor Responsável:
Peter Rudolf Seidl.

Editora Adjunta:
Adriana Karla Goulart.

Conselho de Redação:
Ana Karolina Muniz Figueiredo, Estevão Freire, 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.

ABQ lança evento sobre águas

1º Encontro Nacional de Hidrotecnologia - ENHTEC

A Diretoria da Associação Brasileira de Química vem trabalhando desde 2014 no sentido de ampliar a gama de áreas, setores e temas de seus eventos específicos. Existem aqueles que ocorrem em momentos oportunos como os de processos orgânicos, química fina (em parceria com a ABIFINA), biorrefinarias (em parceria com a EBQV), terras raras, modelagem molecular (em parceria com a Escola de Química da UFRJ).

Existem aqueles que são eventos fixos, que fazem parte do calendário da ABQ. O Simpósio Brasileiro de Educação Química – SIMPEQUI, que é anual, o Simpósio Nacional de Biocombustíveis – BIOCOM, que é bianual (nos anos ímpares), o Encontro Nacional de Tecnologia Química – ENTEQUI, que é bianual (nos anos ímpares) e está sendo lançado neste ano de 2018, e ocorrerá nos anos pares, o Encontro Nacional de Hidrotecnologia – ENHTEC. Espera-se que em 2020 entre no calendário mais um evento bianual, também nos anos pares, na área de Química Verde.

O 1º ENHTEC ocorrerá no Auditório da ADUFEPE (foto abaixo), Campus Universitário da UFPE, na cidade de Recife, Pernambuco, de 17 a 19 de setembro. Os professores Silvana Carvalho de Souza Calado, da UFPE, e Sergio Botelho de Oliveira, do IFG, estão à frente da organização.

O objetivo do encontro 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 terá como público alvo estudantes de graduação e pós-graduação, empresários, professores, pesquisadores e pressionais da área de química e afins. Todas as discussões serão focadas nas diversas tecnologias que têm a "água" como fonte de manutenção da vida no nosso planeta.

Informações sobre o evento podem ser acessadas no endereço eletrônico www.abq.org.br/enhtec.

PIONEIROS DA QUÍMICA

Luiz Gonzaga Cavalcanti Pinto da Carvalheira

Nascido em Recife, capital do estado de Pernambuco, em 10 de maio de 1919, Luiz Gonzaga graduou-se em química industrial pela Escola de Agronomia e Química de Pernambuco em 1945. É talvez, hoje, o químico na ativa mais experiente do país, com mais de 70 anos dedicados ao ensino da química e à química industrial.

Seu irmão Frederico disse a ele que fizesse medicina – Luiz pensou mas gostava mesmo de usinas de açúcar, pois já andava por várias delas; aprendia muito com o que via com os auxiliares que tomavam parte em todos os processos conduzidos nessas usinas. Por isso, despertou em si uma forte vocação, um gosto todo especial e uma tendência pelo ensino: queria ser professor de química. Bem antes de se formar em químico industrial, Luiz já praticava a docência, ensinando português, matemática e também um pouco da indústria química. Até que ele decidiu "ser professor pois achava que ensinava melhor do que aqueles que me ensinavam".

Luiz guarda com muito carinho os nomes de dois de seus professores que marcaram muito a sua formação acadêmica: Hervásio de Carvalho (1916-1999), um apaixonado pelo ensino e pela pesquisa científica (iniciados em 1937, no Recife, com a química e a físico-química; mais tarde, dedicou-se à energia nuclear), e Paulo José Duarte (1916-1995), químico pernambucano, notabilizado pela descoberta das jazidas de fosfato de Pernambuco, e o principal articulador do projeto de criação do Curso de Geologia do Recife e seu primeiro Diretor. Seu estágio quando ainda era discente (por cerca de um ano) foi na Usina Tiúma (que funcionou de 1881 a 1995), sob a orientação do químico José Graciliano Alves Pimentel, autor da famosa obra "Memórias Doces e Amargas de um Fabricante de Açúcar" (1980).

Luiz Carvalheira, entrevistado em novembro de 2017, pela Profa. Silvana Calado, da UFPE e vice-presidente da ABQ

Capa e foto do álbum de formandos Químicos de 1945 da Escola de Agronomia e Química de Pernambuco

Sua trajetória profissional sempre esteve fortemente ligada às usinas de açúcar: Usina Bulhões, Usina Barra, todas as usinas de açúcar e álcool do Estado da Paraíba. Mais precisamente, sua vida foi "dedicar-se à fabricação de açúcar e de álcool".

Ingressou por concurso na Escola de Agronomia de Pernambuco (hoje vinculada à UFRPE - Universidade Federal Rural de Pernambuco), local de sua formação acadêmica. Lá, foi professor de Química Analítica Qualitativa, tendo orientado muitos alunos em estágios na área de química de açúcar.

Luiz se orgulha em dizer que "sempre teve boa convivência com os alunos".

Ele perde a conta da quantidade de alunos que orientou, aconselhou e ensinou acerca do mundo doce da cana-de-açúcar e seus derivados.

Um de seus admiradores é a Profa. Silvana Carvalho de Souza Calado, da UFPE, vice-presidente da ABQ e vice-presidente da Academia de Química de Pernambuco, e que entrevistou o ilustre Mestre.

Luiz afirma com muita emoção e altivez que "a química é a maior das ciências".

Participou de diversos congressos na área do açúcar e do álcool não só no Nordeste, mas também no Rio de Janeiro e em São Paulo, além do Conselho Regional de Química de Pernambuco.

Luiz Cavalheira (à direita) participa do VII Congresso de Conselheiros Federais e Regionais de Química (Salvador, novembro de 1975)

Luiz Cavalheira em uma aula de química experimental na Escola de Agronomia e Química de Pernambuco (s.d.)

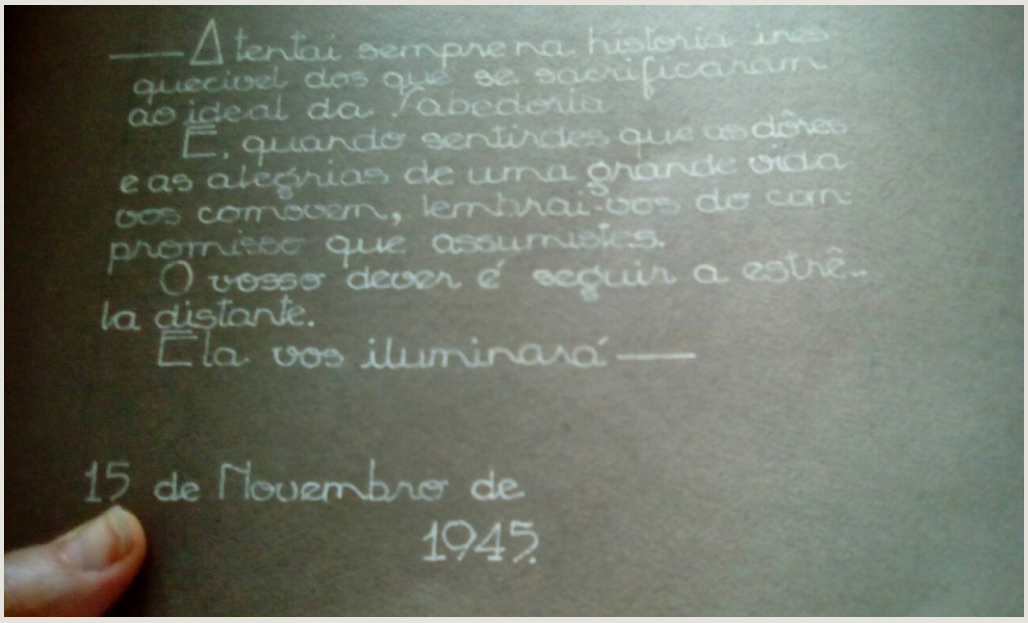
Suas contribuições à química lhe renderam um grande reconhecimento: é membro titular da Academia Pernambucana de Química (a primeira do gênero no país, fundada em 2006) desde 2007.

Retratando toda uma trajetória dedicada ao ensino, Luiz Carvalheira dirige uma palavra toda especial aos jovens, às vésperas de completar seu 99° aniversário: "o meu caminho foi de estudar e procurar, na minha época, onde não havia interesse muito grande pela fabricação do açúcar e do álcool. Participei de congressos não só no estado de Pernambuco, como também fora", diz o professor.

"A química é a maior das ciências e faz bem quando se tem vocação. O aluno deve ter vocação para lecionar a química: não se é químico porque quer ser químico, é preciso ter vocação, sentir no seu coração que quer ser químico. É bem verdade que eu deixei de entrar na medicina para entrar na química por uma questão justamente da simpatia que tinha pela fabricação de açúcar e de álcool", falando com o entusiasmo de um iniciante.

E continua: "Sempre tive uma vontade enorme de ser químico de uma usina de açúcar e de álcool. E assim fui".

Como mensagem final, atesta "o professor deve dar a sua aula, ensinar, e não mostrar que sabe pela vaidade".



Mensagem constante do álbum de formandos da turma de Químicos de 1945

PIONEIROS DA QUÍMICA

Carlos Eugênio Nabuco de Araújo Junior

Filho de Carlos Eugênio Nabuco de Araújo e Maria Almeida Nabuco de Araújo, nasceu no Rio de Janeiro, então Distrito Federal, em 26 de outubro de 1904. Desde cedo sempre mostrou um gosto muito direcionado à Química. Tanto que, já em 1922, diplomava-se em químico analista, vindo em seguida a graduar-se em químico industrial agrícola pela Escola Superior de Agricultura e Medicina Veterinária em janeiro de 1924, com apenas 19 anos! Em seguida ingressou na *Standard Oil Company of Brazil* ainda em 1924, depois Esso Brasileira de Petróleo, permanecendo até a década de 1960. De subgerente do departamento de lubrificantes, alçou o posto máximo, de Diretor. Sua atuação sempre foi pautada pela relação da química com as potencialidades que a atividade industrial oferecia, expressadas na célebre palestra que proferiu na Associação Brasileira de Farmacêuticos, em 1928 (naquela época, a maioria das atribuições hoje conferidas aos químicos era exercida por farmacêuticos).

A partir do final dos anos 1920, engajou-se numa luta feroz pelo reconhecimento e regulamentação da profissão de químico no Brasil. O primeiro esforço se concretizou em 1931, com a fundação do Sindicato dos Químicos do Rio de Janeiro, da qual foi seu Presidente Executivo de 1931 a 1937 e 1939 a 1942. Foi eleito pelo Ministério do Trabalho para integrar a comissão de regulamentação da profissão de químico, que veio a ser sancionada pelo então Presidente Getúlio Vargas (Decreto-Lei 24.693, 12/07/1934); pouco tempo depois, essa regulamentação foi em grande parte anulada por decisão judicial decorrente de recursos impetrados pela classe farmacêutica.

A década de 1930 foi extremamente agitada para Carlos Eugênio Nabuco de Araújo Júnior: participou ativamente do 3° Congresso Sul-Americano de Química, promovido pela Sociedade Brasileira de Química (SBQ), em julho de 1937, na qualidade de membro da comissão organizadora e Presidente do comitê de recepção dos membros (mais de 1600) para o evento. Envolveu-se em forte polêmica com a Sociedade supracitada, por considerar que ela não defendia os direitos e os pleitos dos químicos em prol de sua profissão. Por isso, concebeu a fundação de uma outra sociedade científica de química, nos moldes da American Chemical Society (da qual ele já era membro), e que abarcasse a causa dos químicos. Foi assim que, em abril de 1939, era fundada a Associação Química do Brasil (AQB), tendo Carlos Eugênio Nabuco de Araújo Júnior a honra de ser o sócio número 1. Foi ainda presidente (1941-1942), além de secretário ou conselheiro (1942-1944 e 1948-1951). Foi ainda editor das publicações Anais da Associação Química do Brasil e Boletim da Associação Química do Brasil, e presidente do 1º Congresso Nacional de Química (1941), o primeiro evento organizado pela

VOL. II JULHO - SETEMBRO, 1943 N.º 3

ANAIS

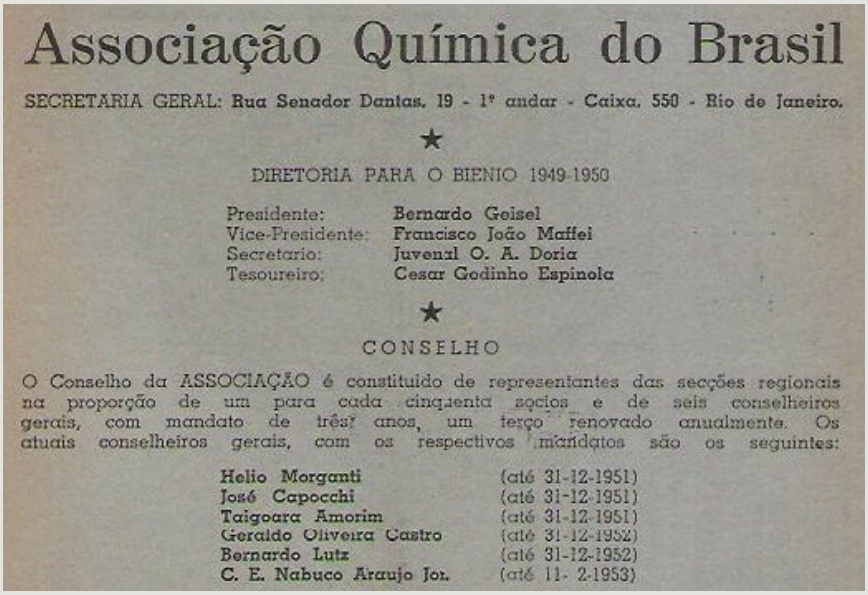
DA

Associação Química do Brasil

DIREÇÃO:

C. E. NABUCO DE ARAUJO JR.

FRANCISCO J. MAFFEI TAIGOARA AMORIM



Associação Química do Brasil

SECRETARIA GERAL: Rua Senador Dantas, 19 - 1º andar - Caixa, 550 - Rio de Janeiro.

★

DIRETORIA PARA O BIENIO 1949-1950

Presidente: Bernardo Geisel
Vice-Presidente: Francisco João Maffei
Secretario: Juvenal O. A. Doria
Tesoureiro: Cesar Godinho Espinola

★

CONSELHO

O Conselho da ASSOCIAÇÃO é constituido de representantes das secções regionais na proporção de um para cada cinquenta socios e de seis conselheiros gerais, com mandato de três anos, um terço renovado anualmente. Os atuais conselheiros gerais, com os respectivos mandatos são os seguintes:

Helio Morganti	(até 31-12-1951)
José Capocchi	(até 31-12-1951)
Taigoara Amorim	(até 31-12-1951)
Geraldo Oliveira Castro	(até 31-12-1952)
Bernardo Lutz	(até 31-12-1952)
C. E. Nabuco Araujo Jor.	(até 11- 2-1953)

AQB. Colaborou por mais de 10 anos diretamente para a Revista de Química Industrial (1932-1944) como Editor, redator, autor de artigo ou entrevistado, e ainda para a Revista Brasileira de Química (fundada em 1935 e sediada em São Paulo).

Após a união da SBQ com a AQB, resultando na Associação Brasileira de Química que hoje conhecemos, Carlos Eugênio Nabuco de Araújo Júnior lutou pela instituição de uma sede digna à nova Associação (que foi instalada em 1957 na Rua Álvaro Alvim, Cinelândia, centro do Rio de Janeiro). Foi, ainda, presidente por três mandatos sucessivos (1956-1958, 1960-1962 e 1962-1964) e vice-presidente (1954-1956), mas sempre esteve ligado à Diretoria da Associação até 1971, quando deixou seu último cargo, de conselheiro. Em paralelo, retomando sua luta desde a frustrada regulamentação da profissão de químico de 1934, colaborou decisivamente para que uma nova proposta de regulamentação fosse preparada e, enfim, aprovada pelo Congresso Nacional, sendo sancionada pelo então Presidente Juscelino Kubitscheck em 18 de junho de 1956 (Lei 2800), fixando esse dia como sendo o dia do Químico. Participou dos trabalhos de instituição do sistema CFQ/CRQ (Conselhos Federal e Regional de Química), e ainda na fundação do Instituto Brasileiro de Petróleo (1957).

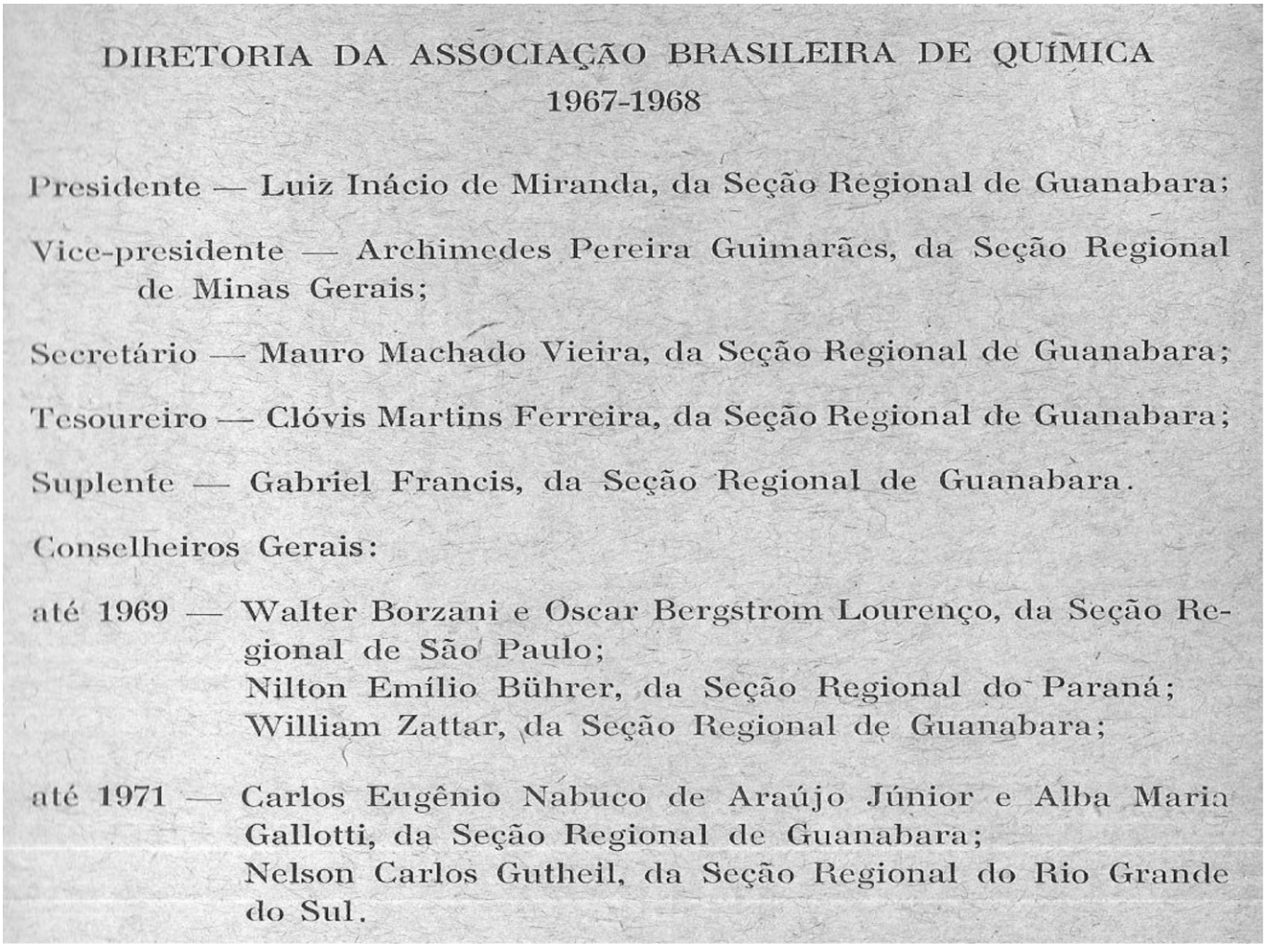
Ao longo de sua brilhante carreira profissional, foi sócio de diversas sociedades científicas, bem como membro eleito ou indicado para cargos de várias dessas sociedades: sócio correspondente da Associação Química Argentina, Sociedade Colombiana de Químicos, Associação de Química e Farmácia do Uruguai e Sociedade Química do Peru; sócio da American Chemical Society, Sociedade Americana para o Progresso da Ciência (da qual chegou a ser membro do Conselho Diretor) e Associação Francesa dos Técnicos em Petróleo; sócio honorário do Sindicato dos Químicos da Paraíba e de Pernambuco. Participou de inúmeros congressos de química ou de engenharia química, por exemplo: 4º Congresso Sul-Americano de Química (Santiago, 1948), 8º Congresso Científico Pan-Americano (Washington, 1940); Sessiones Química Argentinas (Buenos Aires, 1939), V Congresso Mundial de Petróleo (1959), além de quase todos os CBQs de 1943 até 1967. A expressão máxima de sua atuação foi junto à IUPAC: foi o primeiro brasileiro eleito para o Conselho Diretor do órgão máximo da química no mundo (agosto de 1957, mandato de quatro anos), sendo reeleito em agosto de 1961.

Outra vertente de sua vasta atuação foi a redação de diversas obras (seja como autor único ou em parceria com outros), quase todas elas dento do campo de atuação por toda a sua vida profissional, a indústria de petróleo e seus derivados: Adulteração do Óleo de Linhaça (1926), Petróleo (1936, de grande repercussão na época), Lubrificantes e Lubrificação (1937), Gasolina por Polimerização (1937), Petróleo e Seus Produtos (1938), Shale Oil Industry in Brazil (1938), Oil Shale and Cannel Coal (1939), Desenvolvimento Industrial do Brasil (1941), A Indústria do Petróleo (1944), A Admirável Indústria do Petróleo (tradução do original, 1945), A Indústria Petroquímica (1959; 2ªedição, 1961, tendo como coautor seu filho Carlos Eugênio N. de Araújo Neto) e A Tecnologia Química e as Indústrias Básicas (1960). Escreveu matérias e artigos de opinião para os jornais e revistas O Imparcial, Brasil Técnico, Medicamenta, Diário Carioca, Química e Indústria, A Noite, Correio da Manhã, Observatório Econômico, O Sistema, Industrial & Engineering Chemistry Research (EUA), Chemistry and Industry (Inglaterra), Brasil Finanças e Industria Y Química

(Argentina).

Na década de 1960, nosso ilustre personagem presidiu o Sindicato do Comércio Atacadista de Minérios e Combustíveis Minerais da Guanabara. Foi agraciado com o título de sócio remido da Associação Brasileira de Imprensa (ABI). Por ocasião do 15º Congresso Brasileiro de Química (Rio de Janeiro, 1965), dentre as várias homenagens prestadas à ABQ destaca-se a do Jockey Club Brasileiro, que dedicou três dos páreos programados para o dia 23 de setembro para homenagear a química; dentre estes, o 4º páreo tinha o nome de Carlos Eugênio Nabuco de Araújo Júnior homenagem prestada por ser "figura notória no mundo da química nacional e internacional, primeiro químico sul-americano a ser eleito para a função de Diretor da IUPAC, cofundador da ABQ e presidente por quatro investiduras (...) tem ainda a seu favor um dos maiores benefícios à classe, tal seja, o de responsável pelos estudos e projetos que culminaram com a regulamentação da profissão de Químico no Brasil, logrando com seu esforço pessoal a aprovação da Lei que instituiu o Conselho Federal de Química."

Dotado de uma personalidade forte e de um ímpeto impressionante, Carlos Eugênio Nabuco de Araújo Júnior foi um visionário muito além de seu tempo, na defesa da indústria química nacional e dos químicos brasileiros. Reconhecido e respeitado por seus pares, sempre esteve nas colunas sociais dos principais jornais do Rio de Janeiro, especialmente quando por ocasião de seu aniversário. Chega mesmo a impressionar como uma figura tão atuante em prol dos químicos brasileiros no passado seja hoje desconhecido e mesmo tomado por lenda por muitos de nós. Eis uma ótima sugestão de tema para uma dissertação ou tese sobre esta personalidade verdadeiramente pioneira e empreendedora da química brasileira. Carlos Eugênio Nabuco de Araújo Júnior faleceu no Rio de Janeiro em 21 de abril de 1976, sendo sepultado no cemitério de São João Batista, em Botafogo, zona sul da cidade.



DIRETORIA DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA
1967-1968

Presidente — Luiz Inácio de Miranda, da Seção Regional de Guanabara;

Vice-presidente — Archimedes Pereira Guimarães, da Seção Regional de Minas Gerais;

Secretário — Mauro Machado Vieira, da Seção Regional de Guanabara;

Tesoureiro — Clóvis Martins Ferreira, da Seção Regional de Guanabara;

Suplente — Gabriel Francis, da Seção Regional de Guanabara.

Conselheiros Gerais:

até 1969 — Walter Borzani e Oscar Bergstrom Lourenço, da Seção Regional de São Paulo;
Nilton Emílio Bührer, da Seção Regional do Paraná;
William Zattar, da Seção Regional de Guanabara;

até 1971 — Carlos Eugênio Nabuco de Araújo Júnior e Alba Maria Gallotti, da Seção Regional de Guanabara;
Nelson Carlos Gutheil, da Seção Regional do Rio Grande do Sul.

Aconteceu na RQI ...

Há 75 anos atrás (Ano 12, número 129, janeiro de 1943)

NOTA TÉCNICA SOBRE UM NOVO MINERAL DA FAMÍLIA DOS TANTALATOS

(*por Caio Pandiá Guimarães, do Serviço de Produção Mineral, Belo Horizonte*)

Em viagem de estudos ao norte do país colheu o Prof. Othon H. Leonardos amostras de um mineral que me remeteu para ser classificado. O mineral ocorre entre Piauí e Currais Novos, na fronteira do Rio Grande do Norte com a Paraíba, em dique de pegmatito, que atualmente é lavrado para a exploração da tantalita. O mineral tem côr amarelo-mel, apesenta-se bem cristalizado e sua densidade varia entre 7,10 e 7,30. (...) As características ópticas observadas indicam claramente tratar-se de uma nova espécie mineral, pois não se enquadra em nenhuma das espécies conhecidas. (...) Pela análise espectrográfica e por uma análise química preliminar que efetuamos para conhecer aproximadamente os valores percentuais dos elementos essenciais chegamos à conclusão que o novo mineral é essencialmente metatantalato de alumínio, cálcio e magnésio. (...)

APROVEITAMENTO DAS CALDAS DAS DESTILARIAS

(por Edgard Bezerra Leite, da Escola Superior de Agricultura do Recife)

Excelente combustível e ótimo adubo. As caldas das destilarias têm constituído objeto de acurados estudos de técnicos nacionais e estrangeiros, todos mobilizados por essa necessidade imperiosa de solução dos problemas que elas provocam. Os métodos até o momento divulgados, com raras exceções, valem apenas como contribuição para a solução do aspecto sanitário da questão. (...) Poucos foram os técnicos que apreciaram o problema sob o aspecto da utilidade do resíduo. (...) O novo método de combustão e incineração das caldas baseia-se na combustão natural da calda concentrada a 32º Bé nas fornalhas das caldeiras já existentes nas usinas ou destilarias. Com uma simples bomba e um depósito, com alguns maçaricos ou um encanamento de distribuição, qualquer destilaria pode aproveitar toda a sua calda depois de concentrada. (...)

A QUESTÃO DOS COMBUSTÍVEIS E A INDÚSTRIA NACIONAL

(pelo Eng. Fonseca Costa, Diretor do Instituto Nacional de Tecnologia)

Pode-se dizer com segurança que nenhuma questão, no momento atual, assume maior importância para a indústria brasileira do que a de combustíveis. Deles dependem o funcionamento das fábricas, os transportes marítimos e terrestres, que asseguram os suprimentos de matérias-primas e possibilitam a distribuição dos produtos manufaturados. (...) O Brasil já é uma grande nação industrial. (...) Ainda há poucos anos não tínhamos praticamente carvão, não se contava com um litro sequer de petróleo de nosso sub-solo nem existia produção de qualquer tipo de combustível líquido para motor. A situação era alarmante. (...) Há mais de 20 anos vimos pessoalmente, e por intermédio de meus auxiliares estudando com o maior interesse a questão de combustíveis no Brasil. Com a criação em 1922 da Estação Experimental de Combustíveis e Minérios iniciamos uma série de investigações acerca dos carvões do sul. (...) Hoje não nos damos ainda por satisfeitos, mas podemos dizer que os resultados obtidos até agora no INT em benefício da economia nacional representam uma notável conquista. (...)

Aconteceu na RQI ...

Há 50 anos atrás (Ano 37, número 429, janeiro de 1968)

PROBLEMAS DA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA INDUSTRIAL

(*por Nancy de Queiroz Araújo, do Instituto Nacional de Tecnologia*)

Durante o ano de 1967 prosseguiu a Divisão de Açúcar e Fermentação em seus trabalhos de pesquisa concernentes a Problemas da Fermentação Alcoólica Industrial. (...) Assume a agro-indústria açucareira, na presente conjuntura econômica nacional, papel dos mais relevantes: pretende o açúcar, inclusive, ascender ao segundo lugar em nossa pauta de exportação. Para equilíbrio da indústria açucareira, no entanto, é necessário melhorar a sua rentabilidade e preveni-la contra as flutuações do mercado internacional de preços, por meio do aproveitamento de seus subprodutos. Nesta categoria, a versatilidade da utilização do melaço coloca-o em posição importantíssima, acrescida pelo elevado preço que ora comanda como produto de exportação, para aproveitamento como coadjuvante de rações animais. A fermentação alcoólica do melaço é base de importante indústria brasileira, com produção crescente, em torno de setecentos milhões de litros por ano. (...)

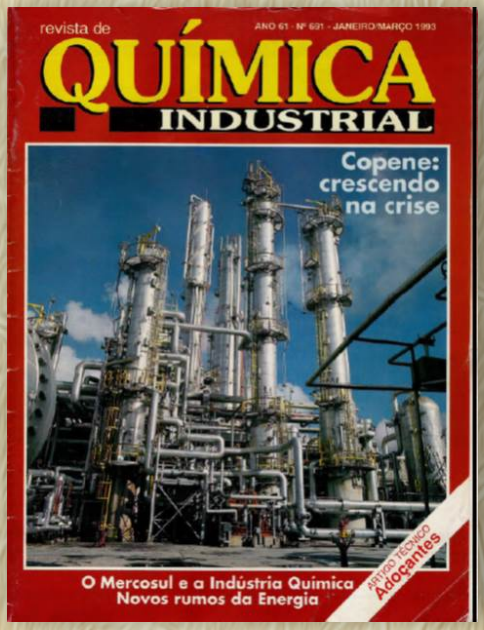
A IMPLANTAÇÃO DA PESQUISA INDUSTRIAL NO BRASIL

(por Ileana Zander Williams et al., do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento, Departamento Industrial da Petrobras. Trabalho apresentado no III Congresso Brasileiro de Engenharia e Indústria, Rio de Janeiro, 12 a 18 de outubro de 1966)

(...) A principal fonte de suprimentos de pesquisadores para o País deverão ser as Universidades, através de cursos de pós-graduação; merece destaque o papel marcante que o cientista orientador de pesquisa deverá desempenhar na formação do pesquisador, provocando e estimulando, sobretudo, o desenvolvimento do conhecimento científico e do talento criador. A partir do problema da formação, cumpre sejam criadas condições que permitam a fixação do cientista, como pesquisador, no País. Fatôres considerados mais importantes para a fixação: remuneração, possiblidade de aperfeiçoamento, ambiente e condições de trabalho, liberdade de iniciativa e reconhecimento do trabalho realizado. (...) Torna-se urgente criar Fundações de Pesquisa apoiadas pela Indústria, pela Universidade e pelo Govêrno, este, porém, sem poder de controle. Devem as Fundações em causa ter autonomia e operar sem objetivo de lucro, mas com recursos suficientes que permitam financiar sua instalação e manutenção, nos primeiros anos de existência, até que sejam auto-suficientes. (...) Se, em um país desenvolvido, a pesquisa é para uma indústria, em muitos casos, a fronteira entre o sucesso e o fracasso – uma vez que, no ramo onde a tecnologia muda rapidamente, a concorrência e a competição estão sempre a exigir maior produtividade e processos mais eficientes -, num país em fase de desenvolvimento a pesquisa é a esperança de dias melhores e representa a única oportunidade de ingresso na sociedade das potências industriais. (...)

Aconteceu na RQI ...

Há 25 anos atrás (Ano 61, número 691, janeiro a março de 1993)



XXXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA

Entre jangadas, pescadores, dunas e bugres, rendeiras e artesãos, a comunidade química se reunirá mais uma vez para divulgar o progresso da ciência química e debater a problemática do setor. O tema central do evento será "Química e Cidadania". Entre 25 e 29 de outubro de 1993 mais de 1500 participantes estarão reunidos no Centro de Convenções Édson Queiroz, em Fortaleza (CE), para participar de um elenco de eventos conjuntos. (...) A expectativa do Prof. Airton Marques da Silva, Presidente do Evento, é de que os eventos somem mais de 2 mil participantes (...). Já estão confirmados alguns convidados do exterior. (...) Também apoiando o evento aparece a Federação das Indústrias do Estado do Ceará – FIEC, por meio de seu presidente, Fernando Cirino Gurgel. (...)

BANCO DE TALENTOS EXPANDE ATIVIDADES

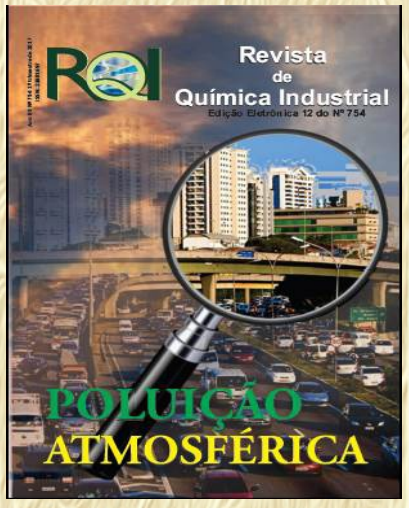
O Banco de Talentos em Química Fina, projeto desenvolvido pela ABQ/ABIFINA em colaboração com o INT e o CETEM, sob respaldo do Programa RHAE/MCT, venceu sua prova de fogo e começa agora a ser implementado em maior escala. No último dia 8 de janeiro, empresários do setor de Química Fina testaram seu funcionamento em demonstração bem-sucedida. O Banco de Talentos é uma base de dados sobre a capacitação técnica de pesquisadores de universidades e centros brasileiros de pesquisa, atuantes nas várias áreas da Química e Engenharia Química (QEQ), de interesse para a Química Fina. Constitui-se num guia permanente e atualizado de consulta para empresários e demais profissionais da QEQ, permitindo um melhor conhecimento da competência técnica dos nossos recursos humanos, capacitados a assessorar a indústria na solução de problemas tecnológicos. É coordenado pela pesquisadora Carmen Lúcia Branquinho (...).

QUÍMICA DA AMAZÔNIA RECEBE APOIO

Programado para realizar-se em novembro deste ano em Manaus (AM), o 1º Simpósio Internacional sobre Química na Amazônia vem recebendo ampla adesão de pesquisadores e gestores da ciência e tecnologia, do país e do exterior. Promovido por Associação Brasileira de Química - ABQ, American Chemical Society – ACS, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, e Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, o simpósio teve sua data inicial de setembro adiada por razões técnicas. Com a temática dividida entre cinco grandes áreas, *Geoquímica, Hidroquímica, Química Ambiental, Química de Produtos Naturais e Processos Químicos na Biodiversidade*, a estrutura do evento toma forma na medida em que as adesões vão sendo confirmadas. Os temas serão desenvolvidos sob forma de conferências plenárias (uma para cada área), conferências setoriais, mesas redondas e apresentação de trabalhos. (...)

Aconteceu na RQI ...

Há 1 ano atrás (Ano 85, número 754, 1º trimestre de 2017)



POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

(por Graciela Arbilla de Klachquin, Professora Titular do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UFRJ, e Cleyton Martins da Silva, Professor da Universidade Veiga de Almeida)

A poluição do ar acontece quando o ambiente é contaminado com qualquer agente químico, físico ou biológico que modifica as características naturais da atmosfera, podendo assim, afetar a vida dos seres vivos e o equilíbrio natural do planeta. Em 2016, a OMS publicou um relatório onde mostra que 92% da população mundial mora em locais onde as concentrações dos poluentes excedem os valores máximos recomendados por essa Organização. A qualidade do ar é considerada um requisito básico para a saúde das pessoas, e para a manutenção da vida sobre a Terra, pelo menos da forma que conhecemos atualmente. Através do estudo do problema da poluição do ar, é possível estabelecer as fontes de poluição, elucidar os mecanismos através dos quais esses poluentes interagem e estabelecer estratégias de controle para diminuir a emissão de poluentes. (...) As principais fontes de poluição são as emissões veiculares e industriais, os processos de queima de combustível (para a produção de energia e aquecimento domiciliar), a agricultura, construção, a disposição de resíduos e a queima de biomassa. No entanto, em ambientes urbanos, os inventários de emissões mostram que a principal fonte de poluição é proveniente dos veículos. A qualidade e composição dos combustíveis, a tecnologia dos veículos e as características do trânsito determinam quais os poluentes que serão emitidos e quais as taxas de emissão. (...)

SEPARAÇÃO DE METAIS CONTIDOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

(por Marcelo Borges Mansur,
do Programa de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais da COPPE/UFRJ)

A extração líquido-líquido é uma técnica consolidada utilizada comercialmente na separação, concentração e purificação de diversos metais, incluindo cobre, zinco, terras raras, cobalto, níquel e urânio, contidos tanto em licores de lixiviação como em efluentes. A técnica é particularmente interessante no tratamento de soluções aquosas concentradas em metais (acima de 0,5 g/L), bem como em operações em larga escala industrial. Outra característica que a destaca frente a outras técnicas de separação hidrometalúrgicas é a elevada seletividade, advinda do uso de agentes complexantes organossolúveis específicos para cada aplicação, denominados extratantes. A operação consiste na contactação da fase aquosa a ser tratada com a fase orgânica contendo o(s) extratante(s), que reage(m) seletivamente, sob condições operacionais adequadas (tempo, pH, concentração dos reagentes, temperatura, razão volumétrica de fases, etc), com um (ou vários) metal(is), transferindo-o(s) para a fase orgânica. A reação é normalmente rápida e ocorre em poucos minutos. A fase orgânica carregada é então regenerada mediante contactação com uma segunda fase aquosa reextratante, que recebe o(s) metal(is) extraído(s), recuperando, por fim, a fase orgânica para um novo ciclo de extração. (...)

Agenda

Eventos Nacionais

II Congresso Brasileiro de Fluidodinâmica Computacional
Rio de Janeiro, RJ, 27 a 29 de junho de 2018
info: http://2018.cbcfd.com.br/br/node/1032

4º Simpósio Nordestino de Química
Mossoró, RN, 25 a 27 de julho de 2018
Info: www.abq.org.br/sinequi
Trabalhos: 8 de junho

16º Simpósio Brasileiro de Educação Química SIMPEQUI
Rio de Janeiro, RJ, 6 a 8 de agosto de 2018
Info: www.abq.org.br/simpequi
Trabalhos: 28 de junho

1º Encontro Nacional de Hidrotecnologia - ENHTEC
Recife, PE, 17 a 19 de setembro de 2018
Info: www.abq.org.br/enhtec
Trabalhos: 8 de agosto

58º Congresso Brasileiro de Química - CBQ
São Luís, MA, 6 a 9 de novembro de 2018
Info: www.abq.org.br/cbq
Trabalhos: 23 de agosto

Eventos Internacionais

BBC Brazil 2018 International Conference
Sorocaba, SP, 10 a 12 de abril de 2018
info: www.bbcbrazil.com.br

Polymers and Organic Chemistry 2018 (POC 2018)
Palavas Les Flots, França, 3 a 7 de junho de 2018
info: http://poc2018.enscm.fr

World Polymer Congress MACRO18
Cairns Queensland, Australia, 1 a 5 de julho de 2018
info: http://www.macro18.org

25th International Conference on Chemistry Education (ICCE 2018)
Sydney, Australia, 10 a 14 de julho de 2018
info: http://www.icce2018.org/

XXIX Interamerican Congress of Chemical Engineering Incorporating the 68th Canadian Chemical Engineering Conference
Toronto, Canada, 28 a 31 de outubro de 2018
Info: http://csche2018.ca/

Utilização de fotocatálise heterogênea para a degradação de contaminantes emergentes: cloridrato de norfloxacino

Use of heterogeneous photocatalysis for degradation of emerging contaminants: norfloxacin hydrochloride

Miriã Cristina dos Santos, Ingrid de Mello Oehninger, Julia Caroline Manzano Willig, * Mauricio Ferreira da Rosa

GIPeFEA (Grupo Interdisciplinar de pesquisa em Eletroquímica e Fotoquímica Ambiental), Química, UNIOESTE Toledo, PR.

** mauricio_rosa@ymail.com*

Submetido em 20/06/2017; Versão revisada em 17/11/2017; Aceito em 22/11/2017

Resumo

O cloridrato de norfloxacino (CNF), um antibiótico da classe da fluoroquinolonas, é um medicamento largamente utilizado na medicina humana e veterinária, e seu uso indiscriminado tem levado a crescente contaminação dos corpos d'água por este ativo. Esta contaminação tem como principal consequência o aparecimento de cepas bacterianas resistentes a este medicamento, o que pode resultar no abandono terapêutico deste fármaco e o emprego de outras moléculas com ação mais efetiva e de custo mais elevado. Para se determinar as melhores condições para a fotodegradação do antibiótico CNF em solução aquosa, empregando-se o processo de fotocatálise heterogênea, foi utilizado um planejamento experimental 2^3 tendo como parâmetros o volume de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 10 volumes adicionado (v_{H2O2}), a concentração de dióxido de titânio ([TiO_2]) e pH do meio. Os melhores resultados, correspondente a 54% de redução da banda de absorção, foram obtidos quando o v_{H2O2} = 1 mL, [TiO_2] = 0,5 g L^{-1} e o pH = 5. Testes de citotoxicidade utilizando *Artemia salina* como bioindicador revelaram uma menor toxicidade da amostra tratada, evidenciando a efetividade do processo de fotodegradação na descontaminação do meio.

Palavras chaves: Poluição ambiental, Contaminantes emergentes, Fotodegradação, Citotoxicidade.

Abstract

Norfloxacin hydrochloride (CNF), a fluoroquinolone antibiotic, is a drug widely used in human and veterinary medicine, and its uncontrolled use has led to increased contamination of water bodies by this active substance. This contamination has as main consequence the appearance of bacterial strains resistant to this drug, which can result in the therapeutic abandonment of this drug and the use of other molecules with more effective action and of higher cost. In order to determinate the best conditions for the photodegradation of the antibiotic CNF in aqueous solution, using the heterogeneous photocatalysis process, an experimental design 2^3 was used, having as parameters the volume of hydrogen peroxide (H_2O_2) 10 vol. added (v_{H2O2}), the concentration of titanium dioxide ([TiO_2]) and pH of the medium. The best results, corresponding to 54% of absorption band reduction, were achieved when v_{H2O2} = 1 mL, [TiO2] = 0,5 g L^{-1} and pH = 5..Cytotoxicity tests using *Artemia salina* as a bioindicator showed a lower toxicity of the treated sample, evidencing the effectiveness of the photodegradation process in the decontamination of the medium.

Keywords: environmental pollution, emerging contaminants, photodegradation, citotoxity.

INTRODUÇÃO

A produção da indústria farmacêutica cresce cerca de 15% a cada ano, alcançando uma produção estimada em 1,3 milhões de toneladas de medicamentos (ABIQUIFI, 2010). O Brasil é o nono maior mercado consumidor de fármacos e medicamentos do mundo e conta com importantes indústrias do setor em seu território. Segundo dados do Ministério da Saúde, o mercado farmacêutico movimenta anualmente R$ 28 bilhões e a tendência é de expansão (ANDRADE, 2010). O elevado consumo de fármacos deve-se a intensificação da utilização destes compostos na medicina humana e veterinária, bem como nas áreas da pecuária e aquicultura (AMÉRICO *et al*., 2012).

Devido ao consumo crescente de medicamentos aliado com suas propriedades físico-químicas, os fármacos são colocados em uma classe de poluentes emergentes mais preocupantes a nível ambiental (HALLING-SORENSEN *et al.,* 1997).

A ocorrência de fármacos residuais no meio ambiente pode apresentar efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres (JORGENSEN; HALLING-SORENSEN, 2000; BILA & DEZOTTI, 2003), ocasionando riscos severos a saúde humana e um comprometimento à biota aquática, mesmo que em reduzidos níveis detectáveis. Alguns desses efeitos podem ser observados em concentrações na ordem de ng L^{-1} (AMÉRICO *et al*., 2012) . Pouco é conhecido sobre o destino e comportamento dessas substâncias no ambiente aquático, assim como não está claro quais e em que grau os organismos são afetados (JORGENSEN; HALLING-SORENSEN, 2000).

Diferentes fontes podem ser indicadas para explicar o aparecimento das diversas classes de fármacos encontradas nestes ambientes, sendo que as principais vias de exposição a estas substâncias provêm de esgotos hospitalares, produção industrial e efluente doméstico como também na disposição em aterros e excreções de animais (AMÉRICO *et al*., 2012).

As estações de tratamento de esgoto (ETE) são responsáveis por efetuar a “descontaminação da água'', no entanto, a remoção dos resíduos farmacológicos nas estações de tratamento de esgoto depende de dois fatores principais: a tecnologia adotada e a recalcitrância da molécula aos tratamentos convencionais (PERINI, 2013; AMÉRICO *et al*., 2012).

A ETE é uma unidade operacional que capta os efluentes de origem doméstica e/ou industrial e realiza o tratamento por meio de processos físico-químicos e biológicos (PERINI, 2013). O processo físico-químico é destinado à remoção de sólidos em suspensão e materiais coloidais pelos processos físicos (sedimentação e filtração), químicos (coagulação e floculação) ou por sistemas combinados. Neste tipo de tratamento, os poluentes são transferidos da fase líquida para a forma de lodo, não ocorrendo degradação ou eliminação dos contaminantes (BAPTISTUCCI, 2012).

Já o tratamento biológico consiste na degradação da matéria orgânica remanescente do tratamento primário, por microorganismos aeróbios e anaeróbios com o intuito de remover a carga poluente para que, no final do processo, a água tratada possa ser escoada para o mar ou rio com nível de contaminação admissível pela legislação vigente (BAPTISTUCCI, 2012).

Contudo, as ETEs convencionais não são suficientes para a remoção de contaminantes persistentes ou pseudopersistentes, como no caso de alguns fármacos, devido sua baixa biodegradabilidade e alta toxicidade,

O medicamento cloridrato de norfloxacino (CNF) é um antibiotico da família das fluoroquinolonas, cuja finalidade é tratar complicadas infecções no trato urinário, inflamação no estômago e intestino (gastrenterite) causados por alguns tipos de bactéria.

Ele pode causar efeitos ambientais adversos, como o desenvolvimento de resistência de bactérias aquáticas aos antibióticos, toxicidade direta aos microrganismos, ocacionando riscos para a saúde humana através da água potável e/ou cadeia alimentar (CHEN; CHU, 2012).

As fluoroquinolonas são um grupo de substâncias químicas sintéticas com atividade antimicrobiana caracterizada por apresentarem estruturas complexas e de difícil biodegradação, na qual são amplamente utilizadas para o tratamento de doenças infecciosas (HAQUE; MUNNER 2007; RUSU; HANCU; UIVAROSI, 2015; GOLET; ALDER; HARTMANN, 2001).

Esse grupo de fármacos abrange tanto o tratamento para medicina humana quanto animal. Devido ao seu grande uso clínico e a sua complexidade estrutural, essa classe de medicamentos traz grandes preocupações quanto à poluição aquática, visto que é comum encontrar seus resíduos no esgoto, compostagem, lixo doméstico, e os seus metabólitos nos gêneros alimentícios de origem animal, que estão sendo direcionados de maneira direta e indireta para o solo e fontes de água (HAQUE; MUNNER, 2007; RUSU; HANCU; UIVAROSI, 2015; GOLET; ALDER; HARTMANN, 2001). Outro grande problema associado à presença destes compostos no ambiente aquático e na água para o consumo é quer não há legislação específica sobre os seus limites de tolerância. Assim é difícil estabelecer parâmetros de potabilidade ou de segurança para a sua presença no meio.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm ganhando cada vez mais espaço para o tratamento de eliminação de fármacos, devido aos bons resultados apresentados em estudos realizados anteriormente e grande potencial de aplicabilidade em diferentes matrizes contaminadas com compostos orgânicos (NOGUEIRA; JARDIM 1998; TEXEIRA; MATHIAS; CANELA, 2003).

Os POA envolvem a geração do radical hidroxila (OH) e em alguns casos o oxigênio singlete. O radical OH pode ser gerado por processos fotoquímicos para oxidar contaminantes no meio ambiente, convertendo-os em espécies inócuas (TEXEIRA; MATHIAS; CANELA, 2003).

Uma das técnicas de POA que tem sido amplamente estudada para a descontaminação de águas é a fotocatálise heterogênea, uma vez que esse processo baseia-se na absorção direta de energia radiante, por um semicondutor, ou seja, é a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; MILLIS *et al.* 1993).

O dióxido de titânio é um catalisador heterogêneo largamente empregado em processos oxidativos avançados. Trata-se de um semicondutor, isto é, em seu estado normal seus níveis de energia não são contínuos, fazendo com que não haja condução de eletricidade (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de *band gap.* Entretanto, quando irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de *band gap*, ocorre a excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par de elétrons/lacuna (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Esse par de elétrons pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Porém, se o elétron migrar para superfície do catalisador, o mesmo pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxirredução, com absorção de espécies como H_2O, OH^-, O_2 e compostos orgânicos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; PERA-TITUS *et al.*, 2004; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). A Figura 1 ilustra um mecanismo simplificado para a foto-ativação de um catalisador semicondutor.

É válido ressaltar que as lacunas apresentam potencial de redução suficientemente grande para oxidar as moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador e formar radicais OH, que são altamente oxidantes, e não seletivos

(NOGUEIRA; JARDIM, 1998; PERA-TITUS *et al.*, 2004; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

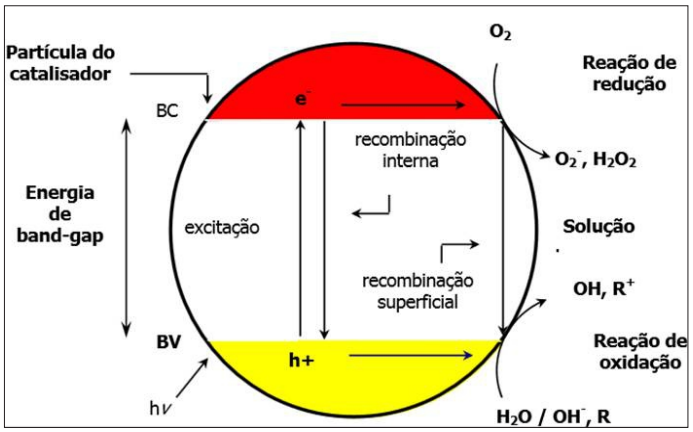


Figura 1. Mecanismo de foto-ativação de um catalisador (semicondutor) Figura adaptada de Almeida; Jardim, 2004.

A análise de DQO é um dos principais parâmetros utilizados na determinação de matéria orgânica em amostras de efluentes líquidos (LAUFFER, 2016). No entanto, a resolução CONAMA 357/05 não faz referência ao parâmetro DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, porém algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para esse parâmetro em seus padrões de lançamento.

A técnica de DQO é determinada pelo residual do agente oxidante dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), após a digestão da amostra analisada. De acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (AWWA/APHA/ WEF 1998), este residual pode ser medido por meio dos métodos colorimétricos ou titulométricos, (LAUFFER, 2016).

A escolha do método a ser utilizado pode ser determinada a partir de alguns requisitos como, por exemplo, tempo de análise e quantidade de resíduos gerados, a fim de obter maior custo benefício da análise.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de CNF, cuja fórmula estrutural está representada na Figura 2, foi obtida por doação da empresa Sanphar na forma do princípio ativo puro.

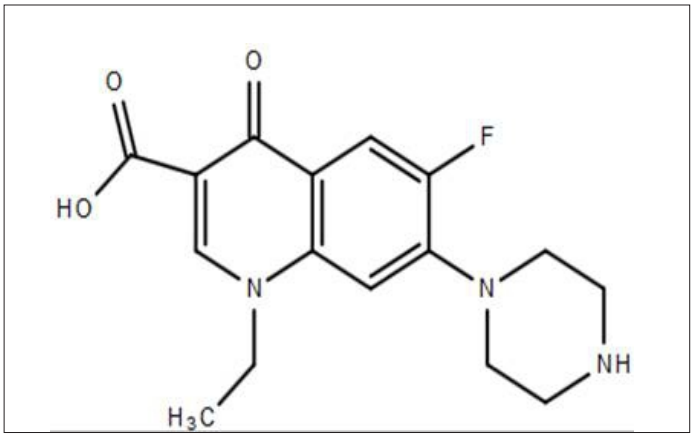


Figura 2 Estrutura Molecular CNF; (Elaborada pelo autor do trabalho- ChemSpider®)

No desenvolvimento dos experimentos de fotocatálise, foram utilizados os reagentes TiO_2 (Degussa Huls P25 70% de anatase e 30% de rutilo), peróxido de hidrogênio adquirido em comércio local na forma de água oxigenada 10 volumes (Farmax), solução de hidróxido de sódio 10% m/v (NaOH 97% - FMaia) e solução de ácido clorídrico 20% v/v (HCl 37% Vetec - Química Fina).

Para cada experimento foram preparados 250 mL de solução aquosa de CNF $1x10^{-4}$ mol L^{-1}. Estas soluções foram obtidas pela solubilização de 8 mg de ativo em 150 mL de água destilada seguido de sonicação para melhor solubilização do mesmo. Posteriormente, as soluções foram filtradas para retirada do material insolúvel e o volume final ajustado para 250 mL.

Como mencionado do item 2.1 o peróxido de hidrogênio utilizado nos experimentos foi adquirido na sua forma de água oxigenada 10 volumes, cuja concentração real foi determinada por titulação permanganotométrica. Inicialmente foi realizada a padronização da solução de permanganato de potássio ($KMnO_4$ 0,02 mol L^{-1}) com oxalato de sódio de acordo com a descrição de Vogel (1981), para que subsequentemente fosse possível realizar a titulação da água oxigenada com $KMnO_4$.

Esta titulação foi repetida frequentemente, a fim de observar se haveria variação significativa na concentração do mesmo, ao longo dos dias.

foi tomado o cuidado de armazenar o frasco de água oxigenada na geladeira para que minimizasse ao máximo a variação da concentração.

Com o objetivo de analisar qual condição reacional apresentaria maior influência na fotodegradação foi empregado um planejamento experimental 2^3 com três pontos centrais, variando-se pH, concentração do semicondutor (TiO_2) e volume de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) adicionado. As condições adotadas para todos os ensaios experimentais estão descritas na Tabela 1, e as combinações descritas na Tabela 2.

Tabela 1
Condições experimentais

Variável	Nível baixo (-)	Ponto central	Nível alto (+)
TiO_2 (g/L^{-1})	0,5	0,75	1,0
H_2O_2 (mL)	1,0	1,5	2,0
pH	3	4	5

Tabela 2
Planejamento experimental empregado nos experimentos de fotocatálise

Experimentos	H_2O_2	TiO_2	pH
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

*O ajuste do pH foi realizado adicionando-se gotas de solução de NaOH 10% m/v ou HCl 20% v/v.

As variáveis e os níveis empregados foram baseados em estudos prévios feitos pelos autores e por informações retiradas da literatura.

As irradiações foram realizadas em um reator fotoquímico, de acordo com o esquema mostrado na Figura 3, empregando-se em cada ensaio 250 mL de solução.

Antes de iniciar a irradiação a solução permaneceu sob agitação por 20 min em um agitador magnético presente no próprio reator fotoquímico, a fim de atingir o equilíbrio de adsorção entre o catalisador e os constituintes do meio reacional.

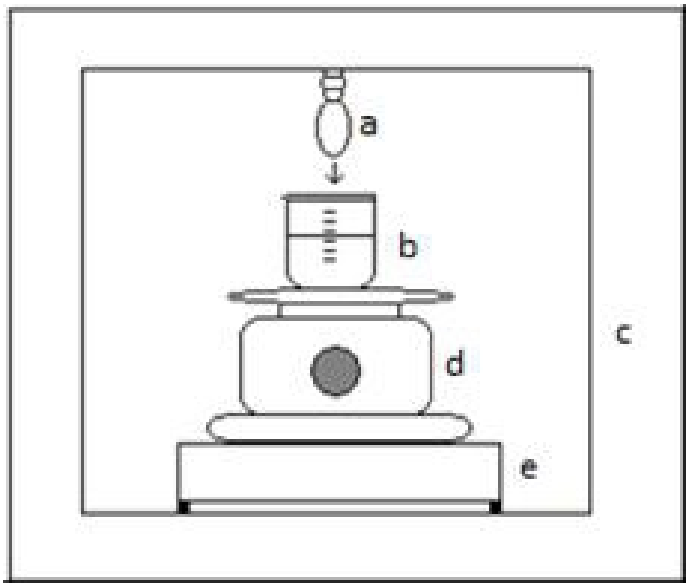


Figura 3 Figura esquemática do reator fotoquímico; (Schneider et al. 2014- modificado).
[a] Lâmpada de vapor me mercúrio; [b] Béquer com a solução a ser irradiada; [c] Caixa de MDF; [d] Agitador magnético; [e] suporte.

As amostras foram irradiadas por 60 min, com variação de temperatura dentro do reator de ± 15°C. Foram retiradas seis alíquotas de 4 mL em intervalos de 12 min entre uma alíquota e outra. Cada alíquota foi filtrada em filtros-seringa de PVDF para a retirada do catalisador, previamente à obtenção dos espectros, uma vez que a degradação foi acompanhada por espectrofotometria na região do UV-visível, na faixa entre 200 a 400 nm.

As análises estatísticas dos experimentos foram avaliadas por meio de *software* Statistica 7.0®.

O ensaio de citotoxicidade foi realizado de acordo com a descrição de Meyer *et al.* (1982).

Para tanto, foi necessário preparar uma solução de água do mar artificial, empregando-se uma mistura de sais disponíveis comercialmente. A solução apresentou salinidade de 35% e pH ~ 8,5.

Os cistos de *A. salina* foram adquiridos no comercio local e, para sua eclosão, foi necessário montar um aparato, na qual uma das extremidades é totalmente escurecida e a outra extremidade submetida à iluminação artificial. O teste de citotoxicidade foi realizado em triplicata.

Para estes testes foi empregada como amostra uma solução do fármaco na concentração que apresentou maior taxa de mortalidade submetida a 2 horas de irradiação nas condições do planejamento experimental que apresentaram o melhor resultado. Como controle positivo foi utilizado uma solução aquosa do fármaco na mesma concentração do ensaio de degradação. O controle negativo consistiu de uma solução aquosa contendo dióxido de titânio, peróxido de hidrogênio e o pH nos mesmos valores empregados no experimento do planejamento que apresentou melhor resultado.

O ensaio de citotoxicidade foi realizado colocando-se em diferentes placas de Petri, a amostra, o controle positivo e o controle negativo em contato com 20 náuplios de *A. salina.* O tempo de contato do microcrustáceo com as soluções foi de 1h. Após este intervalo, com auxílio de uma lupa, foi possível determinar quantos náuplios sobreviveram, ou seja, a determinação da toxicidade foi realizada por meio do índice de mortalidade dos náuplios.

Para a análise de DQO foi utilizada uma solução aquosa do CNF na concentração de $1x10^{-3}$ mol L^{-1}. Foram analisadas duas soluções a partir da técnica de DQO, na qual uma das soluções foi submetida à irradiação por 5 horas e a segunda solução permaneceu inalterada. Para o preparado das mesmas foi utilizado como base os parâmetros reacionais do experimento que apresentou maior porcentagem de degradação em testes anteriores.

No presente trabalho foi utilizado o método colorimétrico por refluxo fechado, que consiste basicamente de uma mistura da amostra com reativo oxidante de dicromato de potássio/ ácido sulfúrico para, após algum tempo sob aquecimento e resfriamento natural, medir-se a absorbância das soluções finais em um espectrofotômetro.

A análise de DQO apresentada neste trabalho foi realizada no Laboratório de Limnologia Aplicada do Gerpel (Grupo de Pesquisas em Recursos Pesqueiros e Limnologia- Toledo/PR).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir do espectro de absorção do CNF na concentração de $1x10^{-4}$ mol L^{-1} (Figura 4) é possível observar que há dois máximos nos comprimentos de onda em 275 nm e 322 nm.

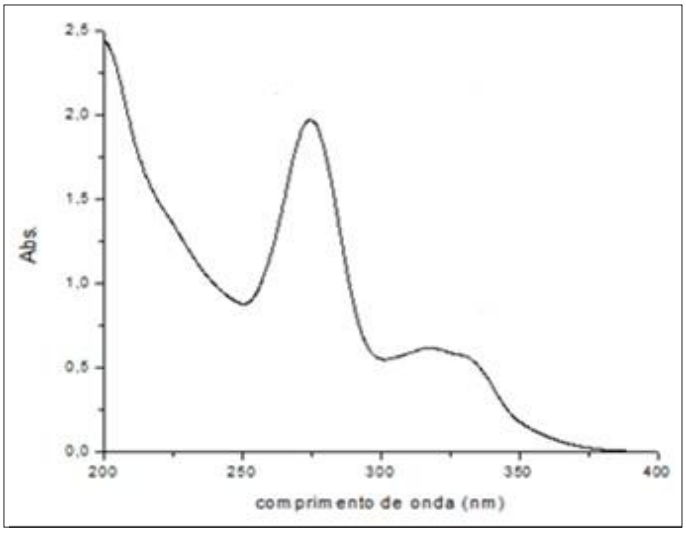


Figura 4 Espectro de absorção de uma solução aquosa de CNF na concentração de $1x10^{-4}$ mol L^{-1}.

Observa-se também na Figura 4 que a banda de absorção em 275 nm é mais intensa no espectro no CNF, porém no presente trabalho, utilizou-se a banda em 322 nm para análise dos resultados, uma vez que em pH ~3,0, foi observada a presença de ruído, impossibilitando a utilização da banda em 275 nm.

Na Figura 5 têm-se os espectros de absorção do CNF nas condições do experimento 5 no decorrer dos 60 min de irradiação.

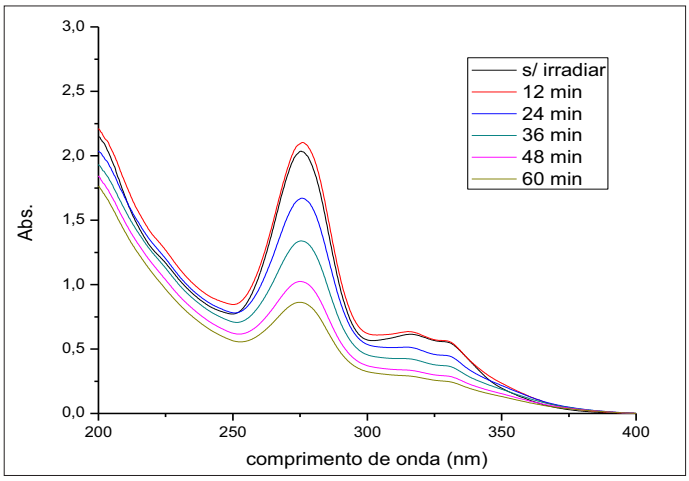


Figura 5 Espectros de absorção do CNF em função do tempo de irradiação (v_{H2O2} = 1 mL; [TiO_2] = 0,5 g L^{-1}; pH = 5)

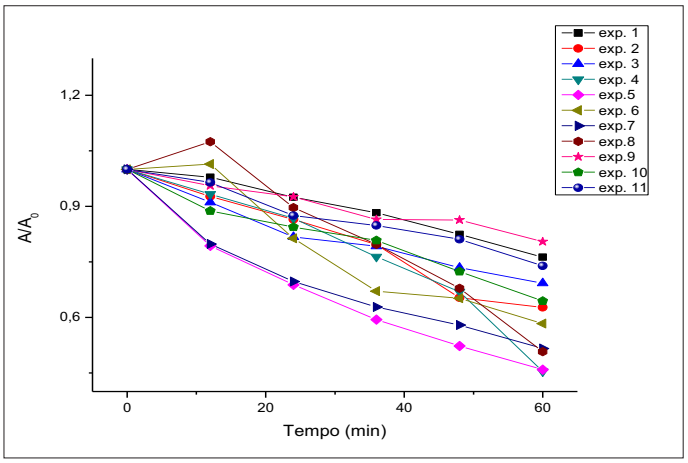


Figura 6 Gráfico de A/A_0 vs tempo para o CNF nos diferentes experimentos

Analisando-se a Figura 6 fica evidente que ocorreu a diminuição da absorbância da banda centrada em 322 nm para todos os experimentos, porém aquele que apresentou maior redução foi o experimento 5.

Calculando-se o percentual de redução da banda (%Red), de acordo com a Equação 1 abaixo, foi possível determinar-se os %Red para todos os experimentos, como apresentado na Tabela 3.

$$\%Red = \left(1 - \frac{Abs_t}{Abs_0}\right) \qquad (1)$$

Nota-se na Tabela 3 que o experimento 5 apresentou maior valor de %Red (54,61%) comprado com os demais experimentos, no entanto o experimento 7 também obteve um valor de %Red próximo (54,11%). Chen & Chu (2012) reportam a remoção de 78% de CNF após 70 min de irradiação empregando um catalisador de carbono dopado com TiO_2 (C-TiO_2), que deve ser sintetizado e caracterizado, ao contrário do TiO_2 comercial por nós empregado. Assim, apesar de apresentar uma eficiência um pouco menor, o custo associado ao catalisador empregado neste trabalho é inferior àquele reportado por Chen & Chu (2012).

Tabela 3
Porcentagens de redução (%Red) do máximo de absorção em 322 nm para todos os experimentos

Experimento	%Red
1	23,70
2	37,29
3	30,74
4	48,37
5	54,61
6	41,68
7	54,11
8	49,22
9	35,47
10	35,47
11	35,45

Ao analisar as características reacionais dos experimentos 5 e 7 observa-se que ambos foram realizados em pH~ 5,0 (nível alto). Já os experimentos que apresentaram os menores valores de porcentagem de degradação (1, 2 e 3) têm como característica comum serem realizados em pH~ 3,0 (nível baixo).

A análise de variância (Tabela 4) e o Diagrama de Pareto (Figura 7) foram realizados para os

experimentos utilizando o CNF. Observa-se pela análise estatística que nenhum dos fatores do planejamento experimental foi significativo na degradação do medicamento.

Tabela 4
Análise de Variância (ANOVA) – Princípio ativo CNF

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	*F*	*p*	Efeito
H_2O_2 (1)	0,000055	1	0,000055	0,000889	0,977644	0,005250
TiO_2 (2)	0,003065	1	0,003065	0,049429	0,834950	0,039150
pH (3)	0,036181	1	0,036181	0,583396	0,487551	-0,134500
1 com 2	0,121180	1	0,121180	1,953972	0,234698	0,246150
1 com 3	0,013811	1	0,013811	0,222700	0,661582	-0,083100
2 com 3	0,025178	1	0,025178	0,405980	0,558659	-0,112200
Erro	0,248068	4	0,062017			
SS (total)	0,447538	10				

Considerando o intervalo de confiança de 95% para a análise da ANOVA, nota-se que os valores do p-valor estão todos acima 0,05, logo nenhum dos fatores podem ser considerados significativos frente à degradação do fármaco.

O mesmo pode ser reafirmado analisando o diagrama de Pareto (Figura 7), pois nenhuma das barras está ultrapassando a linha vermelha em 0,05 indicando que não há interação significativa entre os fatores estudos.

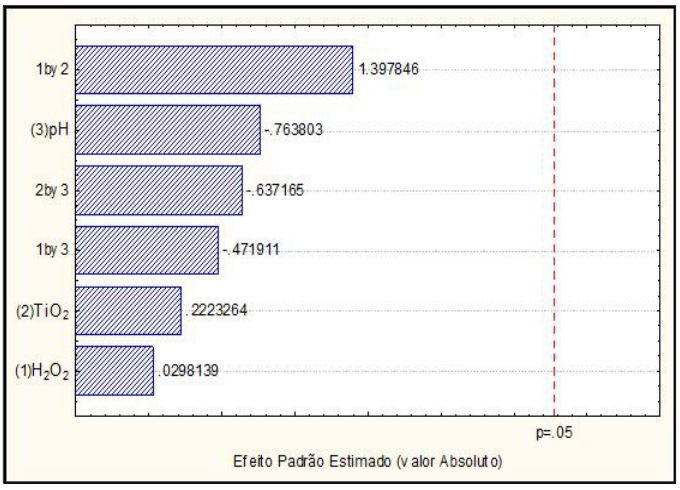


Figura 7 Diagrama de Pareto- Princípio ativo CNF

O pH do meio reacional pode mudar as propriedades superficiais do catalisador, como por exemplo, a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições da banda de condução e da banda de valência. Também, por causar alterações na interface catalisador/líquido, há modificações do potencial redox e das propriedades de adsorção e dessorção do semicondutor (MILLIS *et al.,* 1993), ou seja, fica evidente que a fotocatálise sofre influência do pH no meio reacional.

Como descrito no item 2.3, a concentração de peróxido de hidrogênio foi determinada por meio do método permanganométrico. Ao decorrer das titulações, não foram observadas grandes variações na concentração de H_2O_2, sendo que a literatura diz que a água oxigenada 10 volumes possui a concentração de 3% de peróxido de hidrogênio (ÉVORA, 2016) e os resultados variaram entre 3,17% (primeira titulação) para 3,14% (última titulação), estando dentro do limite aceitável.

Para a determinação da citotoxicidade frente à *A. salina,* utilizou-se uma solução de CNF (princípio ativo) 1 x 10^{-2} mol L^{-1}, que por sua vez foi à concentração responsável por eliminar maior número de náuplios de *A. salina.* O teste foi realizado em triplicata e os valores estão dispostos na Tabela 5.

A solução preparada para o teste de citotoxicidade obedeceu aos parâmetros do experimento 5, pois foi o experimento que apresentou maior porcentagem de degradação do princípio ativo do fármaco.

Tabela 5
Determinação da concentração ideal para o teste de citotoxicidade

	Número *Artemia salina* mortas	
[CNF] x10^{-5} mol L^{-1}	**Média**	**Desvio padrão**
1000	15,33	1,53
100	9,66	1,55
10	0,00	0,00
1	0,00	0,00

*Vinte náuplios de *A. salina* foram adicionadas em cada placa de Petri.

De acordo com a Tabela 6 é possível realizar a comparação do número de *A. salina* que não sobreviveram à solução irradiada com os controles positivo e negativo.

Tabela 6
Número de *A. salina* mortas frente ao controle positivo, negativo e á solução irradiada

	Número de *Artemia salina* mortas	
	Média	**Desvio Padrão**
Controle positivo	15,33	1,53
Controle negativo	3,33	0,58
Solução irradiada	4,33	1,15

*Vinte náuplios de *Artemia* foram adicionadas em cada placa de Petri.

Observa-se na Tabela 6 que as *A. salina* sobreviveram em grande maioria à solução irradiada, visto que apenas 5 náuplios morreram, enquanto no teste positivo 15 náuplios morreram. Já no controle negativo o número de náuplios mortos foi apenas 3. É possível observar que a quantidade de *A. salina* que morreram quando estavam frente à solução irradiada é muito próximo ao número de *A. salina* que morreram no controle negativo. Presume-se então que a mortalidade das *A. salina* frente à solução irradiada pode estar associada ao peróxido de hidrogênio presente no meio, visto que é um agente oxidante, como também a uma quantidade de fármaco que pode ter permanecido na solução mesmo após a irradiação.

Com os resultados experimentais do teste de citotoxicidade, pode-se dizer que a solução que foi submetida à irradiação apresentou menor grau de toxicidade quando comparada com a solução sem irradiar de CNF (controle positivo), o que contribui para ineficiência dos efeitos adversos que o fármaco tem sobre ambientes aquáticos.

A partir dos valores de DQO dispostos na Tabela 7 é possível observar que houve diminuição de 36,1% na quantidade de matéria orgânica presente na solução irradiada quando comparada com a solução que não foi submetida à irradiação. Presume-se que houve uma mineralização parcial da amostra, na qual substâncias orgânicas foram convertidas em substâncias inócuas (sais inorgânicos).

Tabela 7
Valores da análise de DQO para as amostras inicial e final

Amostra	**Valor (mg/L)**
Solução de CNF sem irradiar	11.425
Solução de CNF após irradiação (5h)	7.300

Com os resultados dispostos na Tabela 7 é possível dizer que a irradiação foi responsável por diminuir a matéria orgânica presente na solução, podendo ser utilizada como ferramenta de auxilio na descontaminação de corpos d'água.

Conclusão

No presente trabalho pode-se concluir que a fotodegradação do fármaco cloridrato de norfloxacino empregando-se fotocatálise heterogênea foi efetiva.

Pelo planejamento experimental 2^3, tendo como variáveis o volume de H_2O_2 adicionado (v_{H2O2}), a concentração de TiO_2 ([TiO_2]) e o pH do meio, foi observado que o melhor resultado foi obtido quando as variáveis foram v_{H2O2} = 1 mL, [TiO2] = 0,5 g L^{-1} e o pH =5, resultando numa redução do máximo de absorbância da banda centrada em 322 nm de 54,61%.

De acordo com a análise de variância o pH do meio reacional não foi considerado como um fator significativo para a degradação do medicamento. No entanto pode-se observar que o pH do meio apresenta grande influência na degradação do CNF,

pois quando os experimentos foram realizados em pH próximos de 3 a degradação do fármaco não ocorria de maneira efetiva, ao contrário dos resultados obtidos em pH próximos de 5.

Pode-se observar também que o produto degradado apresentou baixo grau de toxicidade, como também baixo valor de DQO indicando que a irradiação foi responsável pela mineralização parcial da molécula do fármaco. Contudo pode-se dizer que o processo de fotocatálise influencia positivamente como ferramenta de auxilio para descontaminação de corpos d'água.

REFERÊNCIAS

ABIQUIFI (2010). Associação Brasileira da Indústria Farmoquímica e de Insumos Farmacêuticos. http://www.abiquifi.org.br. Acesso em 28 de maio de 2015.

ALMEIDA, P. C.; JARDIM, W. F. A. (2004). Processos oxidativos avançados- conceitos teóricos. http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf. Acesso em 04 de Janeiro de 2016.

AMÉRICO, P.H.J., ISIQUE, D.W., MINILLO, A.; CARVALHO, D. L.S. Fármacos em uma estação de tratamento de esgoto na região centro-oeste do Brasil e os riscos aos recursos hídricos. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 17, n. 3, pp. 61-67, 2012.

ANDRADE, L. (2010) Os estrangeiros voltaram ao mercado de medicamentos. *Revista Exame*. Disponível em: http://exame.abril.com.br/revista exame/edicoes/977/noticias /estrangeiros-voltaram-603596. Acesso em 28 de maio de 2015.

APHA (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20 (Ed), American Public Health Association Washington (USA).

BAPTISTUCCI, B.C. (2012). Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processo oxidativo avançado baseado em ozônio. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, *Dissertação (Mestrado).*

BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Fármacos no ambiente. *Química Nova*, v. 26, n. 4, pp. 523-530, 2003.

CHEN, M..; CHU, W. Degradation of antibiotic norfloxacin in aqueous solution by visible-light-mediated C-TiO_2 photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 219-220, pp. 183-189, 2012.

ÉVORA - Escola de ciências e tecnologia. Água oxigenada.http://www.videos.uevora.pt/quimica_para_todos/qpt-agua%20oxigenada.pdf. Acessado em 04 de Janeiro de 2016.

GOLET, M.E.; ALDER, C.A.; HARTMANN, A. Traces determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chomatography with fluorescence detection. *Analytical Chemistry, v.* 73, n. 15, pp. 3632-3638, 2001.

HALLING-SORENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, G.; LÜTZHOFT, H. C. H.; JORGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in environment. *Chemosphere*, v. 36, n. 2, pp. 357-393, 1997.

HAQUE, M. M.; MUNNER, M. Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 145, pp. 51-57, 2007.

JORGENSEN, S.E.; HALLING-SORENSEN, B. Drugs in the environment. *Chemosphere, v.* 40, n. 7 pp. 691-699, 2000.

LAUFFER, J. Análise crítica das metodologias colorimétrica e titulométrica para determinação da demanda química de oxigênio em amostras de esgotos sanitários. http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/brasil20/i-065.pdf. Acesso em: 10 de Janeiro de 2016.

OLIVEIRA, L. C. A; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. *Química Nova*, v. 36, pp. 123-130, 2013.

MEYER; FERRIGNI; PUTNAM; JACOBSEN; NICHOLS; McLAUGHLIN. A convenient general bioassay for active plant constituents. *Journal of Medical Plant Research*, v. 45, n. 1, pp. 31-34, 1982.

MILLIS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water

purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, v. 22, n. 6, pp. 417-425, 1993.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A. Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, pp. 69-72, 1998.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; ESPLUGAS, J. G. S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Apllied Catalysis B: Environmental*, v. 47, pp. 219-256, 2004.

PERINI, L. A. J. (2013). Degradação dos fármacos ciprofloxacino e sertralina pelos processos ferro zero e foto-fenton- aplicação em amostras de efluentes de estação de tratamento de esgoto. Universidade Estadual Paulista, *Dissertação (Doutorado)*.

RUSU, A.; HANCU, G..; UIVAROS, V. Fluoroquinolone pollution of food, water and soil, and bacterial resistance. *Environmental Chemistry Letters, Review*, v. 13, pp. 21-36, 2015.

SCHNEIDER, M. V.; ROSA, M. F.; LOBO, V. S.; BARICCATTI, R. A. Degradação fotocatalítica da bentazona com TiO_2. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 19, n. 1, pp. 61-66, 2014.

Sistemas de controle de poluição ambiental – Eco Job. DBO, DQO, DTO.http://ecojob.com.br/parametrosedefinicoes/51-dbo_dqo_dto.html. Acesso em 10 de Janeiro de 2016.

TEXEIRA, G. C. S.; MATHIAS, L.; CANELA, C. M. Recuperação de silica-gel utilizando processos oxidativos avançados: Uma alternativa simples e de baixo custo. *Química Nova*, v. 26, n. 6, pp. 931-933, 2003.

VOGEL, A. I. Análise Química Quantitativa. LTC-Livros Técnicos e Científicos (Ed.), Análise Titrimétrica (pp. 302-305). Rio de Janeiro. 1989.

Síntese do biodiesel a partir de blendas de óleo residual e óleo de farelo de arroz por irradiação no micro-ondas através de rota metílica

Synthesis of biodiesel from residual oil blends and rice bran oil by irradiating in the microwave through a methyl route

Lidiane Renata Zocal Dos Santos*, Cláudia Roberta Gonçalves, Jéssica Luzia da Silva Leal, Daiane Lopez da Conceição, Talitha Jesus Carmo Souza, Junior Paulo Zocal e Michelline Tavares

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso Campus Cáceres, Cáceres-MT, Brasil.
**lidiane.zocal@gmail.com*

Submetido em 05/10/2017; Versão revisada em 04/12/2017; Aceito em 08/12/2017

Resumo

Com a crescente demanda energética mundial, a procura por fontes energéticas diversas estão se tornando cada vez mais crescente. Os biocombustíveis se inserem intrinsecamente neste contexto, pois além de possuírem alta produção de energia, suas fontes são renováveis e seu consumo é limpo em relação a energia não renovável. Dentre os biocombustíveis, o biodiesel vem ganhando destaque na indústria de combustíveis, pois possui alto poder calorífico, sua queima evita pequenas concentrações de poluentes, além de ser um combustível biodegradável. Então o presente trabalho avaliou os efeitos de tipos de blendas, catalisador e tempo de reação em meio de processo de transesterificação do óleo residual e farelo de arroz em efeitos de planejamento fatorial, em que todas as variáveis foram avaliadas em níveis máximos e mínimos. A partir dos cálculos efetuados sobre as variáveis, observou-se que os experimentos 1 e 9 obtiveram o melhor rendimento, em média de 57,5%. Portanto, a combinação que envolve as blendas de farelo de arroz em menor concentração de catalisador e menor tempo de reação apresentam melhores rendimentos, dentro dos parâmetros exigidos pela ANP.

Palavras-chave: Biodiesel, Óleo residual, Farelo de arroz.

Abstract

With the growing world energy demand, the demand for diverse energy sources is becoming more and more growing. Biofuels are embedded intrinsically in this context, because in addition to having high energy production, their sources are renewable and their consumption is clean in relation to non-renewable energy. Among biofuels, biodiesel has been gaining prominence in the fuel industry, since it has a high calorific value, its burning avoids small concentrations of pollutants, besides being a biodegradable fuel. Thus, the present work evaluated the effects of blends types, catalyst and reaction time in the process of transesterification of residual oil and rice bran in factorial planning effects, in which all variables were evaluated at maximum and minimum levels. From the calculations made on the variables, it was observed that the experiments 1 and 9 obtained the best yield, on average 57.5%. Therefore, the combination involving rice bran blends with lower catalyst concentration and lower reaction time present better yields, within the parameters required by the ANP.

Keywords: Biodiesel, Residual oil, Rice bran.

INTRODUÇÃO

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo apresenta um impacto negativo na qualidade do meio ambiente. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis.

Neste sentido, o uso de energia proveniente da biomassa é apontado como uma promissora opção para o desenvolvimento sustentável nos campos ambiental, econômico e social.

Devido à grande diversidade de óleos vegetais e sua alta produtividade, o Brasil demonstra grande abertura para esta alternativa energética no que se refere à substituição do diesel a partir do biodiesel, ou seja, o diesel produzido de óleos vegetais (SANTOS, 2004).

O biodiesel é um dos combustíveis alternativos, com emissões tóxicas significativamente menores, além de ser biodegradável, produzido a base de espécies oleaginosas obedecendo ao ciclo de carbono. Devido a todas estas características o biodiesel tem espaço no mercado mundial que anseia por "energia limpa", tendo sua importância pela substituição total ou parcial do óleo diesel de petróleo em motores de caminhões, tratores, automóveis, entre outros.

Quando se fala em produção de biodiesel a nível nacional, um importante enfoque brasileiro deve-se ao fato de sua grande extensão territorial, variedade climática e diversidade de matérias-primas com potencial para sua produção, já que grande parte do território nacional é favorável para o cultivo de grãos. Sendo assim, um dos componentes considerados importantes para dar início a este processo produtivo é a escolha da matéria-prima. Várias espécies de oleaginosas possuem destaque na produção de biodiesel, tais como a soja, sendo o carro chefe na produção nacional, além do algodão, amendoim, pinhão-manso, dentre outras.

Pesquisas vem sendo realizadas com óleos e gorduras residuais. A reciclagem de resíduos agrícolas e agro industriais vem sendo estudados cada vez mais por serem matérias primas de baixo custo e, principalmente por minimizar a degradação ambiental decorrentes de atividades industriais e urbanas.

O farelo do arroz é uma outra matéria-prima que está sendo pesquisada, por ser abundante e de baixo custo, já que na sua composição, em parte é constituída de óleo. Em geral esse subproduto é usado na alimentação animal, principalmente de suínos e aves ou são utilizados como adubo. A grande quantidade de gordura presente no farelo de arroz é o componente que se destaca. Uma vez processado, o farelo poderá produzir até 20% de óleo cru. O óleo de arroz é formado principalmente por triglicerídeos, com pequenas quantidades de fosfolipídios, glicolipídios e graxas (MOURA, 2010). Pesquisas realizadas sobre a obtenção do biodiesel a partir do óleo de farelo de arroz demonstram o uso do processo de reação de transesterificação em meio básico (EGUES, 2014). Atualmente, pesquisas com blendas tem sido realizadas pela necessidade de adaptações à legislação referente ao biodiesel e obtenção, em muitos casos, de um produto de melhor qualidade.

O estudo de uso de blendas para produção de biodiesel visando maior rendimento tem sido alvo de diversas pesquisas (OLIVEIRA, 2012). A partir deste contexto, o presente trabalho propõe-se a estudar o uso do óleo de farelo de arroz e óleo residual, através de blendas como uma alternativa para a síntese do biodiesel através da rota metílica e catálise básica.

METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Mato Grosso - *Campus Olegário Baldo -Cáceres-MT*.

O óleo de farelo de arroz, OFA, foi fornecido pela empresa Mundo dos Óleos S/A e a amostra do

óleo residual foi obtido a partir de algumas residências do município de Cáceres-MT. O índice de acidez (IA - em mg de KOH/g), teor de ácidos graxos livres (AGL em %) e densidade (D em g/ml) foram determinados seguindo a metodologia descrita por Moretto e Fett (1998). O óleo residual passou por tratamento alcalino para redução da acidez, obtendo-se ORT (óleo residual tratado). Para tratamento do OR foi feito o seguinte processo: primeiramente, a partir do valor de índice de acidez, calculou-se a quantidade de hidróxido de potássio necessária para se neutralizar uma certa determinada quantidade em massa (gramas) de óleo residual.

Seguindo, o procedimento dos autores Moretto e Fett (1998, uma certa massa de óleo residual foi aquecida até a temperatura de 90ºC, então adicionaram-se uma quantidade de glicerina pura (esta quantidade deve representar 30% em relação à massa de óleo a ser neutralizado) e de KOH requerida (calculada anteriormente) para neutralizar a acidez do óleo. A preparação da solução desta base, antes da adição ao óleo aquecido, deve envolver a menor quantidade de água destilada possível. A mistura óleo/glicerina/solução foi mantida sob agitação magnética e temperatura de 90ºC durante 30 minutos.

No final, a mistura foi deixada em repouso para separação das fases. O óleo resultante dessa etapa foi conduzido à lavagem com água destilada a 90ºC para retirada dos sabões remanescentes e repetiu-se esta etapa 3 vezes. Realizaram-se, em seguida, 3 lavagens com solução saturada de cloreto de sódio. Então, o óleo foi conduzido ao processo de desumidificação, em que é mantido em temperatura de 110ºC sob agitação constante, durante 30 minutos, sendo posteriormente filtrado com sulfato de sódio anidro em papel de filtro.

Quantidades diferentes de OFA e ORT foram misturadas para gerar dois tipos de blendas de dois componentes: uma com 25% e outra com 75% de OFA. Após a formação das blendas, novamente determinou-se os parâmetros supracitados.

Então, estas misturas foram submetidas a reações de transesterificação alcalina com metanol sob aquecimento com irradiação em micro-ondas para obtenção de biodiesel. No final destes experimentos, determinaram-se o rendimento do processo (R - conversão mássica m/m %) e os parâmetros físico-químicos dos produtos finais (biodiesel). São eles: índice de acidez (IA em mg KOH/g), teor de ácidos graxos livres (AGL em %), umidade (U%) e densidade (D em g/ml).

Realizaram-se os experimentos supracitados seguindo um planejamento fatorial completo 23, para avaliar os efeitos dos seguintes fatores: tipo de blenda (uma com 25% e outra com 50% de OFA), concentração de catalisador (1% e 2% de NaOH) e tempo de reação (30 e 60s).

Todas as análises físico-químicas tanto do óleo como do biodiesel seguiram metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) - IAL; Moretto e Fett (1998) e Moretto e Alves (1986). Os efeitos de três fatores (tipo de blenda, concentração de catalisador e tempo de reação), em dois níveis, foram avaliados com relação as variáveis de resposta: rendimento da reação (%), índice de acidez (IA em mg de KOH/g de óleo) e teor de ácidos graxos livres (AGL %).

RESULTADO E DISCUSSÃO

Iniciou -se a pesquisa pela caracterização físico-química do óleo residual coletado (OR não tratado), do óleo residual tratado e do óleo de farelo de arroz. Os resultados estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1
Parâmetros analisados para o óleo residual sem neutralizar e neutralizado.

Parâmetros	OR	ORT	OFA
IA (mg KOH/g)]	1,83	0,79	0,34
AGL (%)	2,99	2,59	1,14
D (mg/mL)	0,93	0,92	0,91

Através desta tabela, o OR apresentou índice de acidez elevado, indicando necessidade de neutralizar com KOH e glicerina bi- destilada. Após essa neutralização os valores de IA e AGL diminuíram com valores adequados para produção de biodiesel segundo recomendação de Araújo et al. (2007) e Gonçalves et al. (2009), os quais sugerem que para síntese de biodiesel com IA menor que 0,50 mg KOH/g, o óleo inicial deve apresentar IA com valor máximo de 1 mg KOH/g de acidez.

A porcentagem dos ácidos graxos, para todas amostras obtidas, mostrou-se de acordo com o que diz Dourado (2002), o óleo para ser utilizado em processo de transesterificação básica deve apresentar valor menor que 3% de ácidos graxos para evitar a formação de sabões. A densidade para os óleos analisados apresentam valores semelhantes ao encontrado na literatura (MAECKE et al., 2012).

As blendas foram preparadas nas proporções 25:75 e 50:50 (OFA:ORT), e então realizaram-se as análises físico-químicas das amostras. Os resultados estão resumidos na tabela 3.

Tabela 2
Parâmetros analisados para blendas os óleos.

Parâmetros	Porcentagem de OFA	
	25%	50%
IA (mg KOH/g)]	0,24	0,26
AGL (%)	1,64	1,53
D (mg/mL)	0,91	0,91

Observando a tabela acima, verifica-se que as blendas formadas apresentam valores apropriados de IA e AGL (IA < 1,00 mg de KOH/g e AGL < 3,0%). A densidade deferiu para os óleos estudados se enquadrando dentro da legislação vigente (0,85-0,90 g/cm^3).

Foram obtidos os resultados dos variáveis de resposta (dependentes) em relação a avalição dos Parâmetros Físicos e Químicos do Biodiesel produzido a partir do planejamento fatorial de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3
Resultados do planejamento fatorial 23.

Experimentos	x_1	x_2	x_3	R (%)	IA (mg KOH/g)	AGL (%)	U	D (g/mL)
1	-1	-1	-1	57	0,3	0,78	0,04	0,89
2	1	-1	-1	27	0,5	2,25	0,05	0,87
3	-1	1	-1	3	1,83	3,12	0,25	0,86
5	-1	-1	1	26	1,83	2,79	0,02	0,89
6	1	-1	1	50	0,49	0,86	0,03	0,89
7	-1	1	1	57	1,2	7,05	0,05	0,89
8	1	1	1	40	0,25	1,30	0,04	0,87
9	-1	-1	-1	58	0,5	1,34	0,10	0,89
10	1	-1	-1	30	0,6	1,57	0,06	0,86
12	1	1	-1	3	0,54	1,77	0,51	0,87
13	-1	-1	1	24	0,36	1,83	0,05	0,88
14	1	-1	1	55	0,41	0,91	0,05	0,88
15	-1	1	1	52	0,63	2,78	0,04	0,86
16	1	1	1	35	0,27	1,09	0,03	0,87

Todos os resultados relativos a D (g/ml) estavam dentro das faixas estabelecidas pela ANP (0,85-0,90 g/cm^3) e, portanto, não foram realizadas análises estatísticas para este parâmetro. O teor de umidade para as misturas apresentou-se abaixo do permitido, pois os valores aceitáveis para a matéria-prima no que se refere ao o teor de umidade deve ser menor que 0,5% (CAVALCANTE et al., 2010).

A resolução da ANP 45 estabelece que o limite máximo de teor de água no biodiesel é de 200ppm ou 0,02%. Este fato pode ter ocorrido pelo método de lavagem utilizado, sendo necessário mais etapas na secagem do biodiesel para reduzir a quantidade de água presente. Uma forma de minimizar este

parâmetro seria testar novas técnicas de secagem e purificação do biodiesel.

A umidade é um importante parâmetro de qualidade do biodiesel, pois a presença de água no combustível além de promover a hidrólise do biodiesel também gera a proliferação de microrganismos, resultando no aumento do índice de acidez e ácidos graxos livres, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. (TEIXEIRA apud COSTA, 2015).

Na Tabela 4, nota-se que os efeitos apresentam valores bem acima do ruído (desvios padrões dos efeitos). A figura 1 deixa ainda mais evidente que todos os efeitos, principais e de interações, foram significativos ao nível de significância de 5%.

Tabela 4
Variáveis, efeitos e desvio padrão dos efeitos.

Variáveis	Efeitos	Desvio Padrão
R (médio)	+32,69	0,73
x1	-2,31	1,36
x2	-8,19	1,36
x3	+9,69	1,36
x1x2	-1,94	1,36
x1x3	+4,94	1,36
x2x3	+11,81	1,36
x1x2x3	-9,19	1,36

Visto que todos os efeitos foram significativos, a tarefa de se analisar separadamente um a um torna-se um tanto complexa, pois todas as interações também apresentaram-se relevantes. Com o objetivo de descrever melhor os resultados, a figura 2 representa um gráfico de médias de cada condição experimental, foi obtida, para assim ser possível analisar os dados considerando todos os fatores e interações.

A diferença entre as figuras 5a e 5b reside no tipo de blenda (x1). Verifica-se que com a mudança do menor para o maior nível, ou seja quando se aumentar a porcentagem de OFA, em média o rendimento da reação diminui.

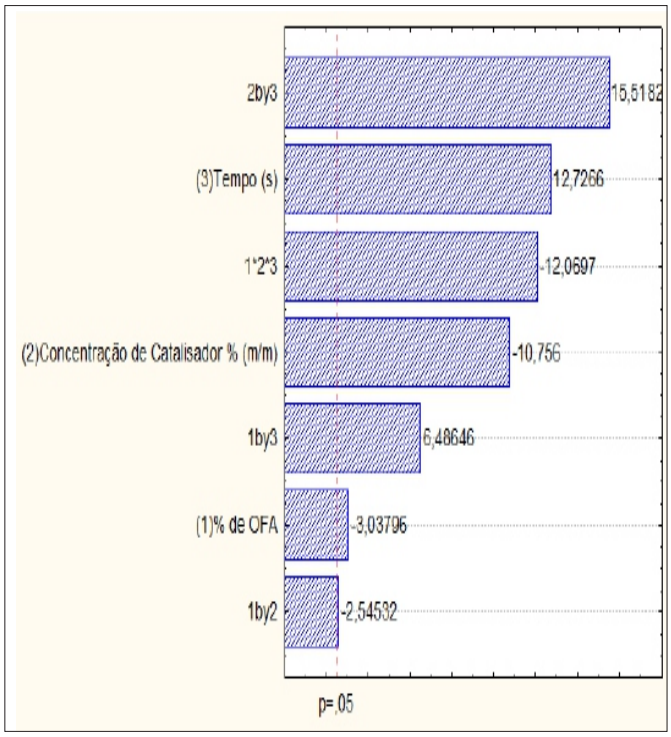


Figura 1 - Gráfico de Pareto mostrando que todos os efeitos foram significativos.

Este efeito é pouco perceptível entre as figuras 5a e 5b, visto que o valor em módulo deste efeito é o segundo menor (2,31). Porém, visto que o efeito da interação x1x3 é positivo, quando se trabalha com o fator tipo de blenda em seu maior nível, 50% de OFA, verifica-se que a mudança do menor para o maior nível do fator tempo (x3), de 30 para 60 segundos, provoca um aumento substancial no rendimento da reação. E visto que o valor do efeito da interação x1x2x3 é negativo, quando se trabalha no maior nível do fator tipo de blenda e no maior nível tempo do fator tempo, o maior rendimento acontece para o menor nível do fator catalisador (x2), de 1%.

Assim, para se obter o melhor rendimento na reação de transesterificação utilizando-se blenda constituída por 50% de OFA, deve-se estabelecer a concentração do catalisador em 1% e o tempo de reação em 60 segundos. Estas condições são referentes ao experimento 6 e 14, para os quais os rendimentos foram de 50 e 55%.

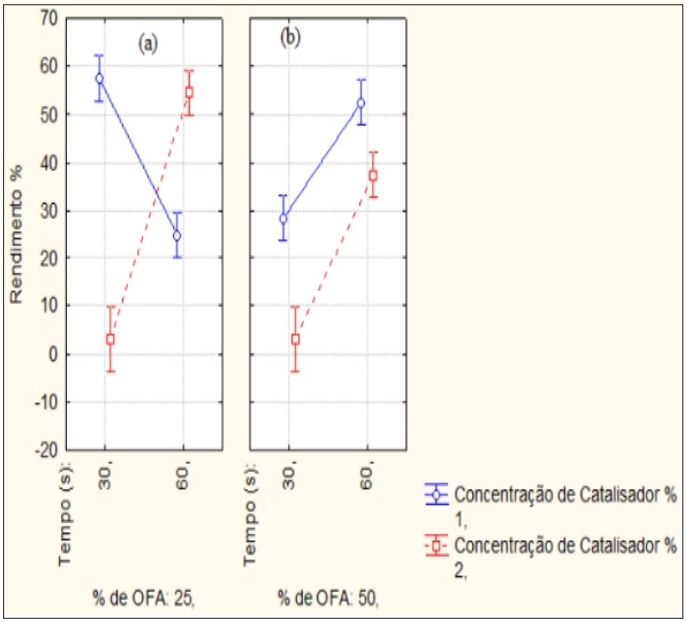


Figura 2 - Médias de cada condição experimental.

Quando se trabalha com o fator tipo de blenda em seu menor nível, 25% de OFA, verifica-se na figura 2a, que o aumento do tempo de reação, provoca um notável aumento do rendimento quando se utiliza catalisador na concentração de 2% e diminuição substancial quando o catalisador está presente na concentração de 1%. Estes resultados evidenciam todas as interações presentes. Caso estas não tivessem sido significativas, as linhas seriam paralelas e o conjunto seria similar nas figuras 2a e 2b. O melhor rendimento quando se trabalha em blenda constituída por 25% de farelo de arroz é alcançado quando se estabelece a menor concentração de catalisador 1% e menor tempo de reação. O rendimento das reações não foram satisfatório, em média de 57,5%.

Os experimentos 1 e 9 são replicatas. Os parâmetros IA e AGL apresentaram médias de 0,40 mg KOH/g e 1,06 %, respectivamente, para estas amostras de biodiesel. Estes valores estão abaixo do valor máximo estabelecido pela ANP. Portanto, a combinação que envolve a blenda com menor porcentagem de óleo de farelo de arroz, menor concentração de catalisador e menor tempo de reação, além de apresentar melhores rendimentos também mostrou que o biodiesel produzido apresenta bons parâmetros de qualidade. No conjunto de todos arranjos experimentais, 1 e 9, mostrou-se o mais vantajoso.

PEREIRA (2015), encontrou 3% de ácidos graxos ao produzir biodiesel com blendas de óleo residual e óleo de mamão a partir de blendas com 50% de óleo residual. Neste trabalho somente dois experimentos (3 e 7) produziram teor de ácidos graxos livres maior do que o valor supracitado.

CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a composição mássica das blendas, nas condições estudadas realizando um pré-tratamento do óleo residual apresenta ótimas características para produzir um biodiesel dentro das especificações da ANP, e um grande potencial na agregação de valor a um produto considerado rejeito, transformado em um subproduto e usado como matéria-prima na produção do biodiesel. As blendas tem um importância relevante na diminuição da acidez e melhoria na qualidade da matéria-prima considerada imprópria quando usada sozinha.

Ao se utilizar a blenda de 50% de OFA deve-se estabelecer o tempo de reação em 60 segundos e se utilizar menor concentração de catalisador. E ao se utilizar a blenda de 25%, deve-se utilizar a menor concentração de catalisador e o menor tempo de reação para melhores rendimentos de biodiesel.

A densidade, para todos os experimentos foram compatíveis com a legislação vigente.

A umidade resultou em valores acima do permitido pela ANP. Diante dos valores encontrados para o rendimento foi possível concluir que a umidade, fora dos padrões afetam o rendimento da reação, e mais estudos em relação a lavagem e purificação do biodiesel seria recomendado.

Este trabalho envolve a aplicação de um resíduo de baixo custo e de alto impacto ambiental para a produção de um combustível menos poluente, sendo este processo duplamente vantajoso.

REFERÊNCIAS

AL-ZUHAIR, S.; LING, F. W.; JUN, L. S. Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase. **Process Biochemistry**, v. 42, p. 951-960, 2007.

ALVES, A. A.; PACHECO, B. T. G.**Síntese do biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogenia dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal de Alfenas. Poços de caldas/MG, 2014.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 482, de 2012. Regulamento Técnico, nº196-E, **Brasília: Diário Oficial da União**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm> Acesso em Junho 2015.

CASTELLANELLI, A. C. **Estudo da viabilidade de produção de biodiesel obtido através do óleo de fritura usado.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal De Santa Maria.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2.ed. Campinas: Ed. Da Unicamp, 2003. 207p.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a a partir do óleo residual de fritura comercial: Estudo de Caso. Guaratuba litoral paranaense/Paulo Christoff-Dissertação(Mestrado)-Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento-LACTEC,2013.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Safra brasileira:** grãos, nono Levantamento. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_05_09_11_56_07_boletim_2_maio_2013.pdf > Acesso em: Junho 2015.

COSTA, F. G. da**.** Síntese de biodiesel metílico a partir de blendas de sebo bovino e óleo de soja através da irradiação por micro-ondas. **Trabalho de conclusão de Curso. Instituto Federal de Mato Grosso. Cáceres-MT. 2014.**

EINLOFT, S. et al. Biodiesel from Rice Bran Oil: Transesterification by Tin Compounds. **Energy &Fuels.** Vol. 22*,* (2008), pp. 671-674.

FAUTISNO, C. V. Caracterização físico-química do óleo residual de fritura tratado com terra clarifiante para utilização na produção de biodiesel. Trabalho de conclusão de curso. Curso de engenharia de alimentos. Universidade tecnológica federal do paraná. Campo mourão, 2015.

LIRA, J. P. E. **Estudo da temperatura e tempo reacional na produção de biodiesel metílico a partir do óleo de farelo de arroz.** Trabalho de conclusão de curso. Instituto federal de mato grosso. Cáceres-MT, 2015.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova,** 28: 19-232, 2005.

FILHO, A.A.S. **Produção de Biodiesel Pela Transesterificação Alcalina Homogênea do Óleo de Soja Com Metanol Utilizando Irradiação de Microondas**. 2009. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009. GERIS, R., et al. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova,** v.30 (5), 1369-1373, 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1.** Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 4. ed.-1ª edição digital. São Paulo: IMESP, 2005

JU, Y. H.; VALI, S. R. Rice branoil as a potential resource for biodiesel: A review. **Journal of Scientific& Industrial Research**, v. 64, p. 866-882, 2005.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal.** 2008. 130 f. Tese (Doutor em Química) - Departamento do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

KNOTHE, G. et al. **Manual do Biodiesel.** Traduzido

do original “The Biodiesel Handbook” por Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher. 2006.

MANAHAN, S. E. **Toxicological Chemistry andBiochemistry.** Disponível em: <http://verum.pucrs.br/F/DR1JRKHE4J57VGJEX7LTSVB1INRL5MIB34IQTEFHAPU3KYJTYS-37660?func=full-set-set&set_number=003887&set_entry=000004&format=999> Acesso em julho 2015.

MORETTO, E.; ALVES, R. F. **Óleos e gorduras vegetais processamento e análises.** Florianópolis**.** Ed. UFSC,1986.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** São Paulo: Varela, 1998.

MOURA, B. S. **Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais Para Produção de Biodiesel:** Avaliação Técnica e Econômica. Dissertação apresentada ao curso de Pós graduação em Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MOURA. B.S.; MENDES, M.F.; JÚNIOR, H.F.M. IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS NA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA HOMOGÊNEA DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO. In: Congresso Brasileiro de Mamona, 4 e Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, 1, 2010, João Pessoa. Inclusão Social e Energia: **Anais**. Campina grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 133-142.

OLIVEIRA et al. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *Moringa Oleífera Lam.* **Holos**, Mossoró, v. 1, p. 49-61, março 2012.

PEREIRA, Neuza Gomes. Síntese de biodiesel a partir de blendas de óleo de sementes de mamão e óleo residual. Trabalho de conclusão de curso. Instituto Federal de Mato Grosso. Cáceres,201

Avaliação das propriedades da semente de mendubi-guaçu (*sterculia striata*) como matéria prima para produção de biodiesel

Evaluation of mendubi-guaçu (sterculia striata) seed properties as raw material for biodiesel production

Marli de Amorim Silva, *Isabel Matos Fraga, Mikaelly Lemes de Souza,

Paulina Pedraça, Felipe Vieira Cunha Neto

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso - Campus Cáceres
Cáceres-MT, Brasil.
**isabel.fraga@cas.ifmt.edu.br*

Submetido em 29/09/2017; Versão revisada em 17/01/2018; Aceito em 24/01/2018

Resumo

O presente estudo avaliou algumas das propriedades do óleo extraído das sementes de mendubi-Guaçu, como matéria prima para síntese de biodiesel. O óleo foi extraído a partir da prensagem à frio e apresentou um teor oleaginoso de 7,39%. O óleo foi caracterizado quanto a seu índice de acidez, densidade, índice de éster, índice de saponificação e porcentagem de ácidos graxos. A densidade apresentada pelo óleo (900 Kg/m^3), indicou a presença de um número de insaturação próximo ao do óleo de soja. Isto sugere um comportamento semelhante dos dois óleos no que diz respeito às reações químicas. O óleo apresentou baixa acidez (0,3 mg KOH/g), e baixo teor de ácidos graxos (0,53 %). Esse resultado indica um bom estado de conservação, alta qualidade como matéria prima para a indústria de biodiesel, não tendo sofrido nenhum processo degradativo durante a extração. A baixa acidez encontrada, indica que o óleo encontra-se apto a ser submetido à transesterificação alcalina.

Palavras-chave: Mendubi-Guaçu, Matéria Prima, Biodiesel.

Abstract

The present study evaluated some of the properties of oil extracted from Mendubi-Guaçu seeds, as raw material for biodiesel synthesis. The oil was extracted from the cold pressing and presented an oleaginous content of 7.39%. The oil was characterized for its acidity index, density, ester index, saponification index and percentage of fatty acids. The density presented by the oil (900 kg / m^3) indicated the presence of a number of unsaturation close to that of soybean oil. This suggests a similar behavior, of those two oils, regarding to chemical reactions. The oil presented low acidity (0.3 mg KOH / g), and low content of fatty acids (0.53%). This result indicates a good conservation condition, high quality as raw material for the biodiesel industry, and did not undergo any degradation process during the extraction. The low acidity found indicates that the oil is able to be subjected to alkaline transesterification.

Keywords: Mendubi-Guaçu, Raw Material, Biodiesel.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um substituto natural e renovável do diesel de petróleo que pode ser produzido pela transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais ou pela esterificação de ácidos graxos, empregando álcoois mono-hidroxilados de cadeia curta na presença de um catalisador que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático. No Brasil, o biodiesel deve atender à especificação estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), em sua Resolução ANP nº 45/2014 (RAMOS et al., 2011).

A reação de transesterificação de óleos ou gorduras é realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos. Os catalisadores mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos que são mais eficientes, promovendo altos rendimentos. Dentre estes, os álcooxidos são mais ativos, resultando em rendimentos superiores a 98% na reação de transesterificação. No entanto, são mais sensíveis à presença de água. Os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos, apresentam menor custo, e promovem rendimentos satisfatórios (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

São inúmeras as classes de compostos químicos que podem ser extraídos das espécies vegetais. As sementes florestais têm sido consideradas uma alternativa para exploração das florestas por gerarem renda para as comunidades sem causar grande impacto à natureza. Além disso, tais sementes podem servir como fonte alternativa para as indústrias agroquímicas, produtoras de óleos, e também, para aquelas que atualmente estão produzindo biodiesel. O Brasil possui um grande número de espécies florestais nativas, sendo que os frutos de algumas delas revelaram-se boas fontes de nutrientes e compostos com atividades químicas e farmacológicas (ZANI et al., 2013).

No Brasil a fonte de triacilglicerídeo mais usada na produção de biodiesel é o óleo de soja, sendo responsável por 75% da produção nacional. Embora existam vantagens na utilização do óleo de soja para esse fim, a baixa produtividade de óleo por área plantada inviabiliza economicamente a soja a continuar como principal oleaginosa a ser usada na reação de transesterificação. Sendo assim, novas fontes de triacilglicerídeos na produção do biodiesel no Brasil devem ser estudadas (PEREIRA et al., 2015).

A busca por matérias primas nativas que possuam potencial oleaginoso para sustentar a indústria de biodiesel e desvincular esse biocombustível da soja faz-se necessária. Muitas são as matérias primas disponíveis que podem ser empregadas para esse fim. Dentre tantas matérias-primas utilizadas na síntese de biodiesel, destacam-se as espécies nativas brasileiras que não são empregadas no setor alimentício. Dentre elas pode-se citar a espécie Mendubi-Guaçu (*Sterculia striata*).

O Mendubi-Guaçu é uma espécie da família da Malvácea com nomes populares conforme sua região de ocorrência é uma arbórea. Possui altura de 8-14m com tronco de 40-50 cm de diâmetro, revestido por casca pardacenta e rugosa. Possui flores vermelhas e fruto na forma de capsula lenhoso (Figura 1), grande e de cor vermelha, que ao se abrir expõe suas sementes negras fixas a placentação também vermelha. Ocorre na região Amazônica até Piauí, Goiás, Mato Grosso, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e São Paulo, na floresta sem decídua e sua transição para o cerrado. Suas castanhas (sementes) são consumidas pelo homem e por várias espécimes da fauna. A árvore proporciona ótima sombra podendo ser usada no paisagismo em geral. Trata-se de uma planta pioneira, de rápido crescimento e tolerante a terrenos secos e pedregosos, e ótimos para plantios mistos destinados a preservação permanente. Florescem durante os meses de dezembro-março, os frutos amadurecem no período de junho-agosto. Possui como nomes populares: pau-rei, chichá-do-cerrado sapucaia, castanha-de-macaco, amendoim-de-macaco, mendubi-guaçu (MT) aracha (MG) chicha-do-norte,

castanheiro-do-mato (LORENZI, 2009).

O consumo do Mendubi-Guaçu, embora seja uma prática comum entre a população é desaconselhado por possuir altas concentrações de triacilglicerídeos derivados de ácidos graxos contendo em sua estrutura um anel ciclopropeno. Estudos apontam que essas estruturas podem apresentar atividades co-carcinogênica e/ou carcinogênicas em seres vivos. Contudo, o alto teor em óleo das sementes de mendubi-guaçu coloca essa espécie como matéria-prima alternativa para produção de biodiesel (MANGAS, 2015).

As amêndoas do Mendubi-Guaçu possuem ácidos graxos monoinsaturados e saturados. O principal ácido graxo insaturado presente em sua composição é o ácido oleico e o principal saturado é o ácido palmítico. Também estão presentes os ácidos essenciais como linoleico e linolênico (PIMENTEL; GOMES FILHO; SOLETTI, 2014).

Embora seja uma espécie em estudo, pouco se tem na literatura sobre o óleo em si. Sabe-se porém, que seu fruto possui um enorme potencial oleaginoso, o que pode contribuir para seu emprego na indústria de biodiesel.

Diante do exposto, esse trabalho tem por objetivo avaliar algumas das propriedades das sementes de Mendubi-Guaçu, como matéria prima para síntese de biodiesel metílico a partir da transesterificação alcalina do óleo extraído de suas sementes.

METODOLOGIA

A extração do óleo foi realizada no laboratório de química industrial do Instituto Federal do Mato Grosso (IFMT) Campus de Cáceres-Prof. Olegário Baldo, junto ao Curso de Tecnologia em Biocombustíveis. Os frutos de Mendubi-Guaçu (Figura 1) foram coletados manualmente no município de Cáceres-MT.

Após coletados, os mesmos foram expostos ao sol para a abertura das cápsulas, após a abertura total fez-se a retirada das sementes. Após a coleta das sementes, as mesmas foram separadas de suas cascas para retirada das amêndoas (Figura 2). As amêndoas foram então conduzidas ao processo de prensagem a quente por meio de prensa manual.

Figura 1: Frutos de Mendubi-Guaçu expostos ao sol para abertura das cápsulas.

Figura 2: Amêndoas de Mendubi-Guaçu.

O processo de extração se deu por prensagem a quente em prensa manual modelo Pyteba. Na prensa, as sementes foram comprimidas por parafusos tipo roscas sem fim que compactam e movimentam o material para frente (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

Ao final da prensagem foram obtidos dois materiais: a chamada torta, que é a parte sólida resultante da prensagem, e o óleo de Mendubi-Guaçu, que por conter partículas sólidas resultantes da prensagem, foi conduzido ao processo de filtração. A fim de remover as possíveis partículas, os óleos obtidos em cada prensagem foram conduzidos

ao processo de decantação em funil de separação.

A torta das sementes de Mendubi-Guaçu obtida como subproduto da extração de óleo, foi doada para o laboratório de agroindústria do Instituto Federal do Mato Grosso (IFMT) Campus de Cáceres-Prof. Olegário Baldo para pesquisas.

A fim de avaliar o teor oleaginoso das sementes, foram realizados quatro experimentos de extração com a utilização de 200g de sementes. Cada extração foi realizada separadamente, e o óleo obtido foi então conduzido ao funil de separação para purificação, logo após o óleo obtido em cada um dos quatro experimentos teve sua massa em gramas aferida.

Após a verificação da massa, o teor de óleo de cada amostra foi obtido a partir da equação 1 (OLIVEIRA, 2003).

$$\text{Teor de óleo} = \frac{(M_{\text{óleo}} \times 100\%)}{200g} \quad (1)$$

Onde:

200g: Quantidade de matéria-prima utilizada na prensagem

$M_{óleo}$: Massa do óleo obtida;

Teor de óleo: Porcentagem de óleo extraído em relação à massa de semente.

Após avaliação do teor oleaginoso, todas as amêndoas foram prensadas e todo o óleo obtido foi conduzido a etapa de caracterização físico-química de alguns de seus parâmetros.

O óleo de Mendubi-Guaçu foi caracterizado quanto a seu índice de acidez, densidade, índice de éster, índice de saponificação e porcentagem de ácidos graxos, todas essas análises foram realizadas de acordo com a metodologia descrita por Moretto e Alves, (1986) e Moura (2010). O peso molecular do referido óleo também foi calculado.

As análises de índice de acidez (AC) foram realizadas de acordo com a metodologia descrita por Moretto e Fett, (1998), que define índice de acidez como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama de amostra de óleo. O procedimento consiste em colocar duas gramas da amostra em um erlenmeyer adicionando-se em seguida 25 mL de solução de éter etílico: etanol (2:1) para esse recipiente, agitando-se vigorosamente e adicionando-se a seguir duas gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1%, e, por fim, titulando-se com solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 N até viragem do indicador de incolor para uma tonalidade rósea. O cálculo da acidez foi determinado pela equação 2.

$$IA = \frac{V.\ F.\ 5,61}{P} \quad (2)$$

Onde:

IA: é o índice de acidez;

F: é o fator de correção da solução de NaOH;

V: é o volume de NaOH gasto para titular a amostra;

5,61: é o equivalente grama do KOH;

P: é o número de gramas da amostra.

A determinação da porcentagem de ácidos graxos livres foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Moretto e Fett (1998), que determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados. Foram pesados aproximadamente 5 g de cada amostra em um Erlenmeryer. Posteriormente foram adicionados 50 mL de álcool etílico (95,8% de pureza), previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1N, e 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1% como indicador. Após homogeneização, a solução foi aquecida sobre uma placa térmica até apresentar “sinais” de ebulição. A solução foi então titulada ainda quente com solução aquosa de NaOH 0,1N, até coloração rósea persistente por 15 segundos. O cálculo da porcentagem de ácidos graxos livres foi determinado pela equação 3.

$$AGL = \frac{V \,.\, F \,.\, 28,2}{P} \qquad (3)$$

Onde:

AGL: Porcentagem de ácidos graxos livres em cada amostra;

V: número de mL de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na solução;

F: fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

P: número de gramas da amostra.

A determinação do índice de saponificação (IS) foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Moretto e Alves, (1986). Cerca de 2g de óleo foram adicionados em um balão de fundo chato, juntamente com 40 mL de uma solução alcoólica de KOH (4%). Após completa homogeneização, a mistura foi aquecida sob refluxo, durante 30 minutos a fim de facilitar a reação de saponificação. Após a completa saponificação a solução fria foi titulada com ácido clorídrico a 0,5N, utilizando-se como indicador a fenolftaleína. Foi preparado um branco com todos os reagentes exceto a amostra. O IS de cada óleo foi obtido a partir da equação 4.

$$IS = \frac{(Vb - Va) \,.\, F \,.\, 28,05}{P} \qquad (4)$$

Onde:

V_a:volume de HCl (0,5 N) gasto na titulação da amostra;

V_b: volume de HCl (0,5 N) gasto na titulação do branco;

F: fator de correção do ácido clorídrico;

28,05: equivalente grama do KOH (56 g / mol);

P: peso da amostra em gramas.

A determinação do índice de éster (IE) foi feita a partir dos resultados obtidos do índice de acidez (IA) e índice de saponificação (IS), previamente calculados. O índice de éster é definido como o número de miligramas de KOH requeridos na saponificação da amostra, contido em um grama de amostra, excluindo o requerido para neutralizar os ácidos graxos livres. O cálculo do índice de éster foi determinado pela equação 5 (MORETTO; ALVES, 1986).

$$IE = IS - IA \qquad (5)$$

Onde:

IE- Índice de éster

IA- Índice de acidez

ISk- Índice de saponificação

A densidade é uma propriedade muito importante, pois é característica específica de cada composto, sendo assim, é capaz de sinalizar possíveis diferenças entre genótipos. A densidade das amostras de óleos obtidas foi determinada com a utilização de um densímetro. A análise consiste em inserir em uma proveta de 100 ml, um volume de 100 ml de óleo e inserir o densímetro na proveta. Após 60 s de espera efetuar a leitura visual da densidade indicada.

O peso molecular do óleo de soja foi calculado de acordo com a metodologia descrita por Almeida (2010), após os dados de índice de saponificação obtido, utilizando a equação 6.

$$PM_{médio} = (168000/IS) \qquad (6)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a extração e purificação do óleo extraído, foi realizada a avaliação do teor de óleo das sementes, os resultados são apresentados na tabela 1.

Observando os valores da tabela 1, pode se verificar que a semente de Mendubi-Guaçu obteve um valor médio de 7,39% em óleo. Esse valor

encontra-se abaixo do teor encontrado para o óleo de soja (18,5%), matéria prima principal da indústria de biodiesel.

Tabela 1
Resultados da avaliação do teor oleaginoso das sementes de Mendubi-Guaçu.

Amostras de sementes	Teor de óleo	Teor médio
Amostra 1	7,60 %	7,39%
Amostra 2	7,01%	
Amostra 3	8,26%	
Amostra 4	6,69%	

Não foram encontrados valores na literatura que apontassem um teor oleaginoso para o Mendubi-Guaçu. Alguns autores investigaram outras espécies nativas como matéria prima alternativa na síntese de biodiesel. Silva et al., (2014) avaliaram o potencial oleaginoso do babaçu, e encontraram um teor de 66% de óleo.

Menegon, (2013), avaliou o potencial oleaginoso do abacate e encontrou um teor de 35% em óleo, no entanto, o abacate já possui importância como matéria prima da indústria farmacêutica, de cosméticos e também na alimentação humana. De acordo com Pimentel, Gomes Filho e Soletti (2014), o abacate é facilmente cultivável na região nordeste e sua semente é composta de grande quantidade de óleo.

Outras culturas já empregadas na produção de biodiesel, possuem teor de óleo elevado. O algodão possui um teor de óleo que varia de 15-20%; o amendoim possui um teor que varia de 43 a 50%; a canola possui um teor de 48% e o dendê possui um teor de 20%. No entanto, todas essas espécies acima citadas são muito importantes no segmento alimentício (TRZECIAK et al., 2008).

Após a avaliação do teor oleaginoso das sementes de Mendubi-Guaçu, todo óleo extraído foi conduzido à etapa de caracterização físico-química. A caracterização do óleo extraído foi realizada em termos dos seguintes parâmetros: índice de saponificação (IS), Densidade (d), Porcentagem de ácidos graxos livres (%AGL), Índice de acidez (IA), Índice de éster (IE) e Peso molecular do óleo (PM). Os resultados dessa caracterização são apresentados na tabela 2.

Tabela 2
Caracterização do parâmetros Físico-químicos do óleo de Mendubi-Guaçu

Parâmetros Avaliados	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Valores Médios
IS	222,6	207,39	207,89	212,62
d (Kg/m^3)	900	900	900	900
% AGL	0,53	0,53	0,53	0,53
IA (mg KOH/g)	0,26	0,36	0,26	0,30
PM (g/mol)	790,14	790,14	790,14	790,14
IE	222,34	207,03	207,63	212,33

Observando os valores da tabela 2 pode-se verificar que o índice de saponificação médio do óleo é de 212, 62. Na literatura, até a presente data, não foram encontrados valores de índice de saponificação para o referido óleo. De acordo com Moretto e Fett (1998), o índice de saponificação é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para saponificar os ácidos graxos resultantes da hidrólise de um grama da amostra. De acordo com os autores, quanto menor for o peso molecular dos ácidos graxos maior será o seu índice de saponificação.

Knothe et al., (2006) publicaram alguns valores de índice de saponificação (IS) para algumas matérias primas, como é o caso da soja, que segundo o autor possui IS de 189-195, já o óleo de coco possui IS de 248-265 e o sebo bovino possui IS de 218-235.

Observando esses dados é possível perceber que as matérias primas que possuem em sua composição maior porcentagem de ácidos graxos saturados possuem também uma maior tendência a saponificação. Observa-se que o IS do óleo de Mendubi apresentou valores bem próximos ao do óleo de soja e sebo bovino, matérias primas mais utilizadas para a síntese do biodiesel no Brasil.

Observando os valores médios de densidade do óleo de Mendubi (900 Kg/m^3) pode-se verificar que seu valor também é semelhante ao valor médio de

densidade para os óleos mais comuns, como é o caso do óleo de Soja (891 Kg/m^3), óleo de Girassol (891 Kg/m^3), óleo de Mamona (951 Kg/m^3) e óleo de Algodão (923 Kg/m^3).

Gomes Filho, (2013) avaliou a densidade do óleo de Mendubi-Guaçu em seu trabalho, e encontrou um valor de 910 Kg/m^{3}A densidade de um triacilglicerídeo é tanto menor quanto menor for seu peso molecular e mais alto o seu grau de instauração (MORETTO; FET, 1998). Esses resultados mostram que o óleo de mendubi possui número de insaturação bem próximo ao do óleo de soja, o que torna seu comportamento face às reações químicas bem semelhantes ao da soja.

Para as análises de porcentagem de ácidos graxos (% AGL), o óleo de mendubi apresentou um valor de 0,53 %. Esse resultado indica que o referido óleo possui um bom estado de conservação, visto que os ácidos graxos livres são componentes naturais das gorduras, e ocorrem em quantidades geralmente pequenas. Quando essa porcentagem excede 3%, significa que houve algum tipo de degradação na cadeia de triacilglicerídeo liberando maior quantidade de ácidos graxos livres na mistura (; KNOTHE et al., 2006; MORETTO; FETT, 1998; SERRA, 2010). O excesso de ácidos graxos livres presentes no óleo, vão compor as chamadas borras.

De acordo com Moretto e Fett (1998), óleos e gorduras que contém quantidades apreciáveis de ácidos graxos saturados possuem maior estabilidade diante do processo degradativos.

De acordo com Fraga et al., (2015), uma alta porcentagem de ácidos graxos presentes nos óleos podem desviar a reação de transesterificação na presença de um catalisador básico, à indesejada formação de sabões ou emulsões na síntese de biodiesel. Óleos com alta porcentagem de ácidos graxos livres devem ser submetidos a processos prévios de esterificação ou neutralização para serem empregados como matéria prima na síntese de biodiesel. Para o óleo desse estudo, a baixa porcentagem de AGL indica uma alta qualidade do referido óleo como matéria prima para a indústria de biodiesel, não tendo sofrido nenhum processo degradativo durante a extração.

Esse baixa porcentagem de ácidos graxos livres no óleo é corroborada pelo baixo índice de acidez do óleo extraído. O índice de acidez e definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar um grama da amostra. O Índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre. A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, por isso não é uma constante ou característica, mas é uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento, com as condições de conservação da gordura (MORETTO; FETT, 1998).

Quanto maior o valor da acidez maior será o grau de decomposição do lipídio. O alto índice de acidez em um óleo é capaz de contribuir para a formação de sabões e emulsões durante a síntese de biodiesel.

Gonçalves et al., (2009) afirmam que para se produzir um biodiesel com índice de acidez aceitável pela ANP (0,5 mg KOH/g), o óleo ou gordura deve conter uma acidez máxima de 1 mg KOH/g de óleo.

Ferreira et al., (2008) avaliaram o índice de acidez de uma espécie amazônica, o óleo de tucumã, o valor encontrado pelos autores foi de 5,47 ± 0,01 mg KOH/g. Lima, García e Lima (2004) avaliaram o índice de acidez do óleo de caju e encontraram o valor de 0,8 mg KOH/g de óleo. Silva et al., (2014) avaliaram o índice de acidez do óleo de Crambe e encontraram um valor de índice de acidez de 3,64 mg KOH/g.

De acordo com Cunha (2008), o óleo de soja apresentou um índice de acidez de 0,104 mg KOH/g já o sebo bovino, 0,703 mg KOH/g. Avaliando também a gordura de frango, o valor encontrado pelo

autor foi de 0,684 mg KOH/g. Diante dos dados encontrados na literatura, a acidez encontrada para o óleo de Mendubi indica que o mesmo encontra-se apto a ser utilizado como matéria prima para síntese de biodiesel a partir da reação de transesterificação alcalina, apresentando um estado de conservação bem próximo ao encontrado para o óleo de soja e sebo bovino, matérias primas principais para a síntese de biodiesel.

O peso molecular encontrado para o óleo de Mendubi no presente estudo foi de 790 g/mol. Alves e Pacheco (2014) em seu trabalho, avaliaram o peso molecular do óleo de soja e encontraram um valor de 886,29 g/mol. Esse resultado para o Mendubi, mostra o quão próximo o óleo estudado, encontra-se do óleo de soja em diversas características.

CONCLUSÃO

Observando os valores da tabela 1, pode se verificar que a semente de Mendubi-Guaçu obteve um valor médio de 7,39% em óleo. Esse valor encontra-se abaixo do teor encontrado para o óleo de soja (18,5%), matéria prima principal da indústria de biodiesel.

O óleo de Mendubi apresentou um índice de saponificação bem próximo ao do óleo de soja e sebo bovino, matérias primas mais utilizadas para a síntese do biodiesel no Brasil. Observando os valores médios de densidade do óleo de Mendubi (900 Kg/m^3) pode-se verificar que o óleo de mendubi possui número de insaturação bem próximo ao do óleo de soja, o que torna seu comportamento face às reações químicas bem semelhantes ao da soja.

Para as análises de porcentagem de ácidos graxos (% AGL), o óleo de mendubi apresentou um valor de 0,53 %. Esse resultado indica que o referido óleo possui um bom estado de conservação, alta qualidade como matéria prima para a indústria de biodiesel, não tendo sofrido nenhum processo degradativo durante a extração. Esse baixa porcentagem de ácidos graxos livres no óleo é corroborada pelo baixo índice de acidez do óleo extraído. A acidez encontrada para o óleo de Mendubi indica que o mesmo encontra-se apto a ser utilizado como matéria prima para síntese de biodiesel a partir da reação de transesterificação alcalina, apresentando um estado de conservação bem próximo ao encontrado para o óleo de soja e sebo bovino, matérias primas principais para a síntese de biodiesel.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Aldenyr Pontes. **Etanólise do óleo de coco: estudo das variáveis de processo**. 2010. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de tecnologia, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2010.

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.

FERREIRA, Ederlan de Souza et al. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (astrocaryum vulgare MART**). Revista alimentos e nutrição**, Araraquara, v.19, n.4, p. 427-433, out./dez. 2008.

FRAGA, Isabel Matos et al. Avaliação de método de neutralização dos ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais como pré-tratamento para síntese de biodiesel por transesterificação alcalina. **Revista de Química Industrial**, v. 3, p. 82-89, 2015.

GONÇALVES, Angélica et al. Determinação Do Índice De Acidez De Óleos e Gorduras Residuais Para Produção De Biodiesel. IN: Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel. ***Anais***... Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2009.

GOMES FILHO, Joâo Correia. **Estudo de produção de biodiesel etílico de chichá (*Sterculia striata*) e do equilíbrio de fases líquido-líquido para o**

sistema contendo biodiesel+álcool+glicerina. 66 f. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) - Centro de tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.

KNOTHE, Gerhard et al. **Manual de biodiesel.** Editora Blucher, São Paulo, 2006.

LIMA, Antônio Calixto; GARCÍA, Nelson Horacio Pezoa; LIMA, Janice Ribeiro. Obtenção e caracterização dos principais produtos do caju. **Revista Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 22, n. 1, p. 133-144, jan./jun, 2004.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 32, n.6, p.1596-1608, 2009.LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. vol. 2.3º edição. Plantarum, Nova Odessa, p. 241. 2009.

MANGAS, Maria Beatriz Pereira. **Desenvolvimento de Processos para a Produção de Biocombustíveis pela Alcoólise e Craqueamento Térmico do Óleo de *Sterculia striata***. 2015. 165 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto De Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

MENEGON, Gabriela. **Extração do óleo de abacate (persea americana mill.) visando à produção de biodiesel e sua caracterização**. 48 f. 2013. Trabalho de conclusão de curso de Tecnologia em Biocombustíveis, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2013.

MORETTO, Eliane; e ALVES, Roseane Fett. **Óleos e gorduras vegetais processamento e análises**. Florianópolis. Ed. UFSC, 1986.

MORETTO, Eliane; FETT, Roseane. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo, Ed. Varella, 149 p.1998.

MOURA, B. S. **Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais Para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

OLIVEIRA, *Gustavo de Pinho Oliveira et al.* Extração do óleo de semente de uva por prensagem. **Revista de Ciências Exatas e Engenharia**, Porto Alegre, n.2, v.13, 2003.

PEREIRA, Alexandre Fontes et al. Caracterização da mistura óleo de soja e gordura suína 1:1 ($m\,m^{-1}$) e seu potencial na produção de biodiesel**. Revista Nucleus**, v.12, n.2, p.135-140, out, 2015.PIMENTEL, W. R. O.; GOMES FILHO, J.C.; SOLETTI, J. I. Obtenção de dados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de chichá + etanol + glicerina. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, Santa Catarina, 2014. **Anais**. Florianópolis: XX COBEQ, 2014. p.1-9.

RAMALHO, Hugo F.; SUAREZ, Paulo A. Z; A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v.5, n.1, p.2-15, 2013.

RAMOS, Luiz. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel Ramos. **Revista Virtual Quimica**, Niterói, v. 3, n.5, pg. 385-40, 2011.

SERRA, Tatiana Maciel. **Desenvolvimento De Catalisadores A Base Deestanho(Iv), Para Produção De Ésteres Metílicos De Ácidos Graxos, Via Transesterificação E Esterificação.** 92 f. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

SILVA, Mitchell González Soares, et al. Estudo de viabilidade técnica da produção de biodiesel de babaçu: Uma revisão crítica. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, Três Corações, v. 12, n. 2, p. 434-443, ago./dez, 2014.

TRZECIAK, Mário Borges et al. Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel. **Revista informativo ABRATES**, v.18, n.1,2,3, p.030-038, 2008.

ZANI, Liliane B et al. A utilização e o potencial das sementes florestais. **Revista Natureza** on line v. 11, n. 3, p. 118-124. 2013.

Simulação da produção de hidrogênio industrial e gás de síntese via gás natural utilizando o *software aspen hysys*

Simulation of industrial hydrogen and syngas production via natural gas using aspen hysys software

[1]Rodrigo Lucas Tenorio Calazans de Lira, Nelson Medeiros de Lima Filho, Sérgio Lucena

Departamento de Engenharia Química - UFPE-DEQ - Recife, PE, Brasil

[1] rodrigoltcalazans@gmail.com

Submetido em 14/11/2017; Versão revisada em 05/02/2018; Aceito em 07/02/2018

Resumo

Com o intuito de contribuir cientificamente com as pesquisas em desenvolvimento na área de processamento de gás natural e energia, foi proposto uma processo para a obtenção de Hidrogênio (H_2)industrial e gás síntese a partir da conversão catalítica do gás natural. O objetivo deste estudo foi o de avaliar a viabilidade técnica da reforma a vapor do metano (SRM) contido no gás natural de forma a orientar o processo para a produção de petroquímicos e combustíveis. O processo foi estudado através de experimentos computacionais com o apoio do *software* comercial ASPEN HYSYS, utilizando como base a literatura e as experiências industriais atuais que permitiu a concepção da unidade industrial e de sua viabilidade técnica. Os resultados na concepção preliminar do processo apresentaram confiabilidades na química e termodinâmica industrial com aplicações variadas dependendo da demanda de energia exigida.

Palavras Chaves: Simulação, Hidrogênio, Gás Natural

Abstract

In order to contribute scientifically as research in development in the area of natural gas and energy processing, a process was proposed to obtain industrial Hydrogen (H_2) and syngas from the catalytic conversion of natural gas. The objective of this study was to evaluate the technical viability of steam reforming methane (SRM) contained in natural gas in order to guide the process for the production of petrochemicals and fuels. The process was studied through computational experiments with the support of ASPEN HYSYS commercial software, based on the literature and as current industrial experiments that allow a conception of the industrial unit and its technical viability. The results in the preliminary design of the process showed reliabilities in the chemistry and industrial thermodynamics with many applications depending on the required energy demand.

Keywords: Simulation; Hydrogen; Natural Gas

INTRODUÇÃO

Gás Natural

O gás natural está aumentando sua importância na matriz energética mundial merecendo um bloco de artigos na comunidade cientifica em decorrência do atual estágio das descobertas de reservas de gás natural que estão sendo encontradas por todo o planeta. Tal importância dessa matéria prima no século XXI é decorrência principalmente de fatores que compreendem desde a descoberta de novas reservas de petróleo e de gás natural ao avanço das tecnologias de exploração, impactos ambientais e a busca por independência energética, com foco na diversificação da matriz.

O gás natural é o mais limpo das fontes de energia fóssil e tem uma reserva considerável, onde o consumo mundial de gás natural duplicou de 1985 para 2014, especialmente na Ásia. É uma matéria prima constituída por hidrocarbonetos leves, do metano ao pentano, é a grosso modo, petróleo na fase gasosa, assim como o asfalto é petróleo sólido e a gasolina e o diesel são frações líquidas do petróleo (SHAIKH, 2017).

No que se refere a o uso do gás natural, sua produção, assim como o petróleo, obteve acréscimo importante de 10,1%, totalizando 35,1 bilhões de m^3 em 2015. Nos últimos 10 anos, a produção no Brasil de gás natural apresentou crescimento médio de 7,9% ao ano e acumulado de 98,5% (ANP, 2016).

Com o avanço da tecnologia de exploração e transformação do gás natural, reservas até então tidas como irrecuperáveis por meio convencional passam a serem viáveis com o uso de rotas tecnológicas alternativas como as reações de *Fischer Tropsch* e a reformas do gás natural por exemplo. Técnicas que reduz os custos e transforma o gás natural numa forma de gás mais rentável chamado gás de síntese gerando diversidade na matriz e reduzindo impactos ambientais (LIRA, 2012).

A descoberta de um subtipo do gás natural conhecido como gás de xisto (*Shale Gas*), eleva a posição do gás natural como fonte energética do século XXI e é uma classificação dada ao gás natural em decorrência dele ser extraídos em estruturas rochosas conhecida como xisto. O xisto é uma rocha sedimentar rica em matéria orgânica (querogênio). Quando submetido a temperaturas elevadas, decompõe-se em óleo, água, gás e um resíduo sólido contendo carbono. Assim, pela sua transformação, é possível produzir uma série de subprodutos que podem ser aproveitados pelos mais diversos segmentos industriais (ANP, 2016).

A descoberta desta fonte não convencional, é tida como promissora na cadeia de produção de energia devido ao potencial de trilhões de metros cúbicos espalhados em bacias ao redor do planeta, em especial EUA e a América do Sul (Brasil e Argentina) , apresentando maior vantagem econômica em ser mais barato que o petróleo, acarretando mudanças econômicas e políticas no mundo todo. Como o que está sendo sentido na Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), que com o advento do xisto e outras fontes energéticas vem sentindo a diminuição de suas receitas, já que com a diversificação da matriz a oferta de produtos petroquímicos e combustíveis vem superando a demanda mundial, estabilizando preços (THE ECONOMIST, 2016).

Hidrogênio

O hidrogênio (H_2) é o elemento mais abundante no Universo e espera-se que o hidrogênio seja o transportador de energia mais importante em um sistema de energia sustentável da sociedade futura. Quando utilizado em um motor de combustão interna produz como único subproduto é água. Uma característica chave do hidrogênio é que ele não é uma fonte primária de energia, mas pode ser produzido por vários métodos diferentes usando fontes de energia alternativas, tais como solar, gás natural, metano e gasolina (SANABIO, 2015).

A importância do hidrogênio é relevante também, pois pode ser usado como petroquímico na

produção de aminas e fibras sintéticas como o náilon e outros produtos, como a margarina no processo que envolve hidrogenação de óleos vegetais, nas pesquisas criogênicas e na redução de minérios.

Os principais problemas na utilização de gás hidrogênio como combustível é a sua indisponibilidade na natureza e a necessidade de métodos de produção dispendiosos. Uma grande variedade de processos está disponível para a produção de H_2 que, de acordo com as matérias-primas utilizadas, poderia ser dividido em duas categorias principais, a saber, as tecnologias convencionais e as renováveis. A primeira categoria processa combustíveis fósseis, incluindo os métodos de reforma de hidrocarbonetos e pirólise. No processo de reforma de hidrocarbonetos, as técnicas químicas participantes são a reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica (NIKOLAIDAS, 2017).

Em 2004, o Brasil implementou o Programa Brasileiro de Sistemas Células a Combustível (ProCac), onde em 2005 passou por mudanças recebendo o nome de Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio (ProH2), com o objetivo de promover ações integradas e cooperadas, que viabilizem o desenvolvimento nacional da tecnologia de hidrogênio e de sistemas célula a combustível, habilitando o país a tornar-se um produtor internacionalmente competitivo nesta área (LINARD, 2011).

Gás de síntese

O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), com potencial para a geração de uma vasta gama de produtos petroquímicos e combustíveis em função de qual reação a mistura passa a ser direcionada. O principal fator de condução de transformação do gás de síntese é a razão H_2/CO que varia conforme o tipo de insumo ao qual o gás de síntese é obtido e também com o método de produção da mistura (LIRA, 2012)

A principal rota de produção de gás de síntese e de hidrogênio durante os últimos anos foi à reação de reforma a vapor utilizando o gás natural como alimentação (Figura 1).

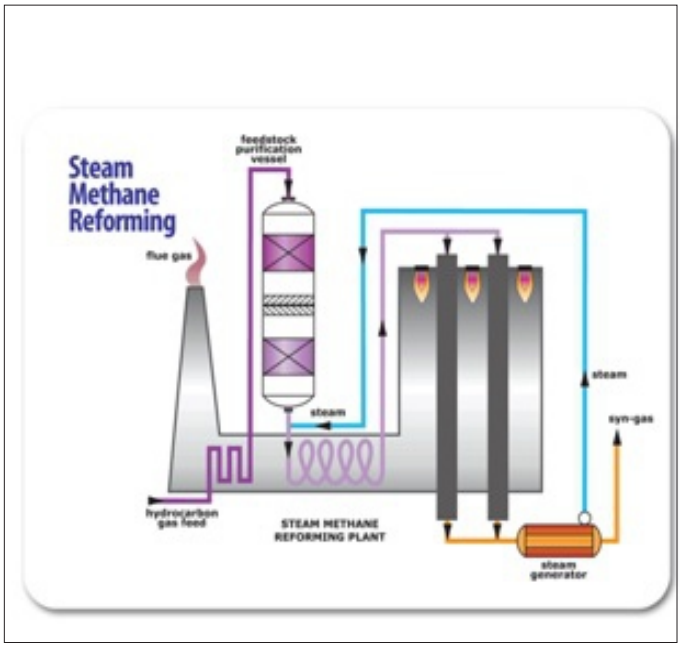


Figura 1. Reforma a vapor
Fonte: EAJV, 2015

Este processo consiste da reação provocada pela mistura reacional de vapor d'água e gás natural (metano), formando H_2 e CO, gás de síntese. As reações envolvidas são as descritas nas Equações 1 e 2:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H°_{298} = 206\ kJ/mol \qquad (01)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H°_{298} = -41\ kJ/mol \qquad (02)$$

As duas reações descritas acima ocorrem juntas e são favorecidas com catalisadores metálicos a base de níquel, onde segundo Cesário (2013), a primeira reação (1) é a de reforma, que é bastante endotérmica sendo favorecida pela temperatura elevada (>800C) e a pressão reduzida (1-5 bar), com o excesso de água ajudando a redução de depósitos

carbonáceos. A segunda reação (2) é deslocamento de gás de água ou reação de *Shift* que é levemente exotérmica, favorecida pela temperatura baixa, mas insensível à pressão. Esta segunda reação favorece a produção de H_2, mas gera decomponente indesejável o Co_2.

Uma vantagem da reforma a vapor é que ela não precisa de uma planta de oxigênio. Entretanto duas questões são levantadas ao decidir-se sobre seu uso; o primeiro diz respeito a necessidade de grande quantidade de reagentes e catalisadores visando a manter a produção de $CO+H_2$ a níveis desejados o que aumenta-se os custos da reforma.

A segunda diz respeito a formação de coque resultante da alta quantidade de reagentes que pode ser minimizado com a alta razão de H_2O/CH_4 (CESÁRIO, 2013).

MATERIAIS E MÉTODOS

Modelo Termodinâmico e Definição de Componentes

Para iniciar a simulação do processo foi utilizado o software ASPEN HYSYS, que é um simulador modular de processos químicos e muito usado para processamento de petróleo e gás natural conforme Sunny et al. (2016). Em seguida foi definido o modelo termodinâmico *Peng Robson* por se tratar de um processo envolto de hidrocarbonetos. Este modelo foi utilizado em todo processo que envolve o gás natural até a geração de H_2 e do gás de síntese.

Para a construção da rota tecnológica referente ao processamento de gás natural no ASPEN HYSYS, foi necessário definir os componentes bases a serem trabalhados, referente às condições de alimentação e dos produtos formados de acordos com os processo físico-químicos envolvidos e das reações envolvidas. Os componentes e as reações envolvidas foram definidos com base na literatura e no que foi pretendido desenvolver na rota tecnológica.

Operações unitárias e Modelos de Reação

As operações unitárias definidas e desenvolvidas no ASPEN HYSYS foram divididas em etapas que envolveram a validação da reforma a vapor que foi definida com base na literatura, principalmente no que trata da geração de um produto com menores teores de contaminantes e critérios energéticos. O conjunto de operações envolvidas inclui principalmente reatores de equilíbrio, sistemas pra controlar a temperatura como por exemplo: resfriadores (condensadores) e aquecedores, misturadores, separadores, unidades lógicas e unidades de separação.

Para o desenvolvimento da reação de reforma, o uso do ASPEN HYSYS foi determinante, pois com base na estequiometria das reações e da termodinâmica resolve o problema com base no equilíbrio químico onde o calculo foi desenvolvido com o modelo de Minimização de Gibbs, em que para condições de construção de um projeto preliminar de uma unidade industrial que envolva múltiplos equipamentos operando dentro de certos limites operacionais é o mais adequado conforme Solsvik (2016).

Validação do processo da Reforma a vapor

Para desenvolver a rota tecnológica de processamento de gás natural em sua completitude, inicialmente foi feita uma validação por meio do ASPEN HYSYS da unidade de reforma a vapor com base nos trabalhos de Kim *et al.* (2015), Yuan et al. (2017) e Fan *et al.* (2015). Na Tabela 1 temos as seguintes condições operacionais nas vazões de entrada, correntes de CH_4 e H_2O escolhidas em termos padrões para validação do modelo reacional. As reações foram conduzidas com as reações de reforma a vapor e de *gas shift* e deposição de carbono foi negligenciada em função das faixas de temperatura utilizados que reduz a sua formação a uma quantidade insignificante e o reator foi definido como leito fixo com dimensões de 5m de altura e 1m de diâmetro.

Tabela 1

Condições operacionais das correntes de entrada

Condições Operacionais	Corrente de H_2O	Corrente de CH_4
Vazão (kmol/h)	2500	1000
Temperatura (°C)	26	26
Pressão (atm)	1	1

Conforme a Figura 2, as vazões foram misturadas numa razão H_2O/CH_4 igual a 2,5:1 no *Misturador e* pré-aquecidas até uma temperatura de 100 °C, onde tal mistura foi inserida no reator que simula as características de um tubular continuo (PBR). A reação é endotérmica operando a uma temperatura media de 650 °C, onde após a execução da reação, o gás de síntese (*Produtos*) foi resfriado até uma temperatura de 40 °C, visando um gás de síntese para uso industrial.

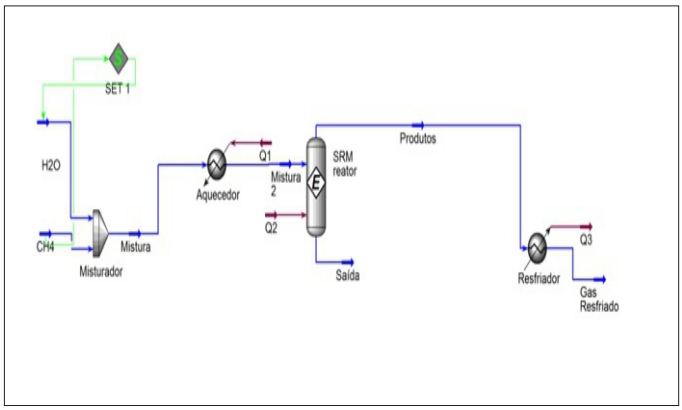


Figura 2. Reforma a Vapor

Construindo a Unidade Industrial

Após a validação da reforma a vapor, para o desenvolvimento da Unidade Industrial, inicia-se a construção da correntes de alimentação Gás Natural (*GN*), onde esta passa por um conjunto de reações que levam a formação do hidrogênio e do gás de síntese de qualidade, este ultimo que foi produzido sem contaminantes.

A corrente *GN* é definida de acordo com os dados distribuidora de gás natural COMGAS (2015) e descrito na Tabela 2.

Tabela 2

Composição do Gás natural

Componentes	Composição molar (%)
O_2	0,00
N_2	0,60
CO_2	1,62
Metano	88,68
Etano	5,84
Propano	2,34
Iso Butano	0,33
n- Butano	0,44
Iso Pentano	0,08
n-Pentano	0,05
Hexano e superiores	0,03

Fonte: Comgás, 2015

O gás natural (GN) é inicialmente aquecido a 100 C na unidade aquecedor 1 e depois foi misturado a uma corrente de água (*H2O-1*) a uma razão de vazão molar *H2O-1/NG2* de 2,5 determinada pela unidade lógica *SET-1*. A corrente *H2O-1 foi* aquecida a 100 °C na unidade *Aquecedor 2* (*H2O-2*) e foi inserida no *Misturador* junto com a corrente *GN, onde* logo em seguida a mistura foi inserida no reator de reforma a vapor (*SRM*) que operou a temperatura de 1000 °C gerando uma corrente de produtos descrita como *Produtos.*

A correntes *Produtos* foi resfriada a 50 °C e inserida em um separador para a obtenção da corrente de Hidrogênio (*H2 industrial*) e do Gás de Síntese de qualidade (*Gas de Síntese*) , este ultimo um gás de síntese tratado livre de contaminantes. O fluxograma do processo de geração de gás de síntese via processamento do gás natural é descrita na Figura 3.

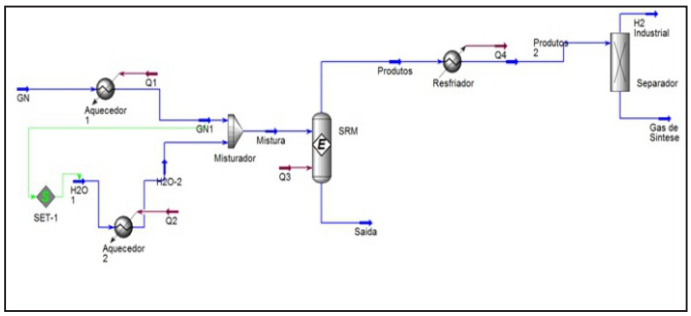


Figura 3. Unidade Industrial

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Validação da reforma a vapor

Na validação da reforma a vapor, as características do gás de síntese estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3
Condições operacionais do gás de síntese

Condições operacionais	Valor
Temperatura (°C)	40
Pressão (kPa)	101,3
Vazão Molar (kmol/h)	5500
Composição molar do gás de síntese	**Valor (%)**
Metano	2,65
CO_2	7,65
O_2	0,00
H_2O	23,71
Etano	0,00
Propano	0,00
CO	8,84
H_2	57,14
N_2	0,00
Carbono	0,00

Na validação da reforma a vapor referente a reforma a vapor, os resultados obtidos incluem uma conversão de CH_4 de *86,17%* e uma razão de H_2/CO do gás de síntese que foi de *6,461*, maior que 4 conforme Kim *et al* (2015), Yuan et al (2017) e Fan *et al* (2015).

A análise de sensibilidade é descrita na Figura 4, e trata sobre a influência da temperatura nas características operacionais do processo, como a conversão de CH_4, vazão de H_2 gerada e razão H_2/CO no gás de síntese produzido.

Nos projetos de reformadores para uso na reforma a vapor, a importância das taxas de transmissão de calor, da cinética de reação e da fluidodinâmica são grandes, já que segundo Césario (2013), as reações de reforma são muito endotérmicas, com temperaturas e pressões reduzidas e o uso de grandes quantidades de reagentes e catalisadores. Sendo a temperatura uma variável critica, conforme a Figura 4(a), aumentando a temperatura de operação numa faixa de 500 a 1200 °C, há uma conversão de CH_4 que aumenta até se estacionar na faixa de 750 °C, da mesma forma que ocorre para uma ampa faixa de reformadores de acordo com a literatura.

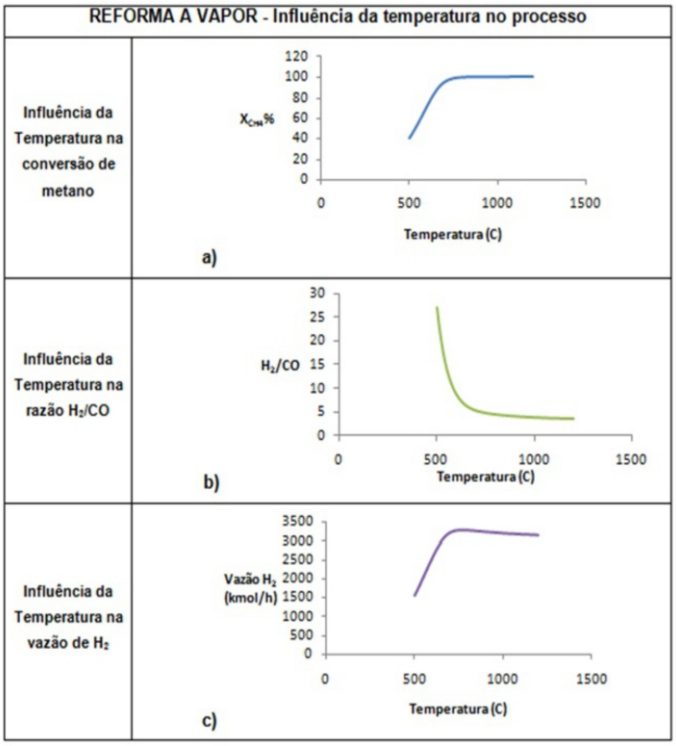


Figura 4. Análise de Sensibilidade

Na Figura 4(b), a razão H_2/CO diminui, pois, devido à reação inversa de *gas shift* (Equação 2), há consumo de H_2 o que diminuiu substancialmente a razão estudada, influenciando a qualidade do gás de sintese produzido. Já a vazão molar de H_2 aumenta até um máximo de 3500 kmol/h para então diminuir em decorrência da reação de *gas de shift,* o que está de acordo com o princípio de equilíbrio de Le Chatêlier para a formação de produtos (Figura 4(c)).

Em reformadores que atuam em temperaturas mais altas, a alta temperatura de operação no próprio reformador ajuda no processo de reforma do combustível, ativando mais facilmente as reações.

Considerando objetivo proposto, a influência da temperatura no experimento da reforma a vapor, considerando as correntes de entrada e as reações conduzidas pela minimização da energia de Gibbs,

apresentou resultados dentro dos limites teóricos está de acordo com o esperado pela literatura científica, demonstrando que temperatura é uma variável critica referente a complexidade dos reatores envolvidos no desenvolvimento da reforma a vapor e que seu estudo contribui inicialmente a produção de H_2 em grandes quantidades.

Unidade Fabril

Os resultados gerados pela unidade fabril construída quanto a produção de gás de síntese e Hidrogênio é demonstrado de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4
Condições operacionais da produção do H_2 industrial e do Gás de síntese

Condições Operacionais	H2 industrial	Gás de Síntese
Temperatura (C)	51,61	51,62
Pressão (kPa)	2026	2026
Vazão (kmol/h)	1395	3838
Vazão (kg/h)	2813	$6{,}10.\ 10^4$

A produção de H_2 industrial obtida com a reforma a vapor no valor de 2813 kg/h resultou em uma alta produção com forte potencial energético devido que a temperatura inicial usada no reator esteve dentro de uma faixa considerada como adequada para a produção de petroquímicos e de um gás de síntese de boa qualidade, o que evita a rápida desativação de catalisadores e danos no reator utilizado.

Quanto à produção do gás de síntese direcionada a produção de petroquímicos e combustíveis, a conversão de metano obtida foi de 97,72% na unidade desenvolvida e contribuiu pela qualidade dos produtos obtidos e pela redução da emissão do CH_4 no meio ambiente gerando produtos mais limpos e de maior valor agregado, referentes a produção de H_2 industrial e gás de síntese, onde este ultimo foi resultado do tratamento da corrente *Produtos* gerada na unidade SRM na unidade *Separador,* que ao absorver uma grande quantidade de H_2 (acima de 50%), permitiu a diminuição da razão H_2/CO de 4,15 para 2,01, o que se torna ideal para a produção de petroquímicos como etanol ou ser usado para a produção de hidrocarbonetos líquidos, o que favorece uma maior oferta de energia e petroquímicos.

De acordo com o processo pode se dizer que uma produção que intensifica a geração de H_2, e gás de síntese de qualidade, permite o incentivo de busca de critérios que tornem o processo viável economicamente, tornando o mais atrativo. Neste caso o aproveitamento do gás natural como fonte primaria de energia ou seu apoio a integração energética com outras fontes como a biomassa, podem criar perspectivas promissoras ao desenvolvimento energético de um país, entregando benefícios a sociedade como um todo.

CONCLUSÕES

Para um conjunto de condições operacionais realizados por meio de simulações, os resultados obtidos na construção da reforma a vapor concordam com o esperado nas condições estabelecidas para a geração de gás síntese e hidrogênio industrial, obtendo uma gás de síntese de qualidade 2,01 medidos em termos da razão H_2/CO e uma vazão de H_2 industrial de 2813 kg/h, obtendo uma conversão de metano de 97,72%, contribuindo pela redução de sua emissão no meio ambiente gerando produtos mais limpos e de maior valor agregado.

As reações movidas pela minimização de Gibbs se adéquam para uma vasta gama de condições operacionais (Temperatura, pressão e razão dos reagentes) que foi registrado nas simulações.

A unidade de simulação desenvolvida permitiu observar que estas variáveis de reação são importantes, pois direcionam um melhor controle de

operação de temperatura, pressão e razão dos reagentes como pode gerar um gás de síntese ideal para seu direcionamento a produção de combustíveis e petroquímicos, como o Hidrogênio industrial para diversas outras aplicações. A avaliação da temperatura no processo de reforma a vapor, permitiu inferir em que condições é possível operar um reator SRM, com isso os resultados da simulação foram bem avaliados com os resultados da literatura e com as características operacionais que ocorrem com as indústrias.

Como sugestão para trabalhos futuros, uma alternativa pode ser o desenvolvimento de técnicas de controle que visem, por meio de manipulação das variáveis operacionais, direcionarem a qualidade do gás de síntese e da quantidade de hidrogênio com o tipo de produto que será desejado como continuidade da rota tecnológica. Para procedimentos laboratoriais, é fundamental o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e mais adequados a natureza das reações de reforma com materiais mais nobres que já tem características conhecidas pela sua atuação na área de processamento de petróleo e seus derivados.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) o apoio financeiro nos meses que possibilitaram desenvolver meu projeto, a UFPE e ao Laboratório de Controle e Otimização de Processos (LACO-UFPE)

REFERÊNCIAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, dados estatísticos. Disponível em <http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2440-anuario-estatistico-2016>, Acesso em 25 Mar 2016.

Cesário, M. R. **Reforma a vapor catalítica do metano: otimização da produção e seletividade em Hidrogênio por absorção in situ do CO_2 produzido**. 2013, 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2013.

Comgas. Disponível em <http://www.comgas.com.br/pt/gasNatural/conhecaGasNatural/Paginas/a-composicao.aspx>Acesso em 03 Fev 2015.

Fan, L.; et al. (pôr todos os nomes dos autores) **Study of Methane Steam Reforming kinetics in operating Solid Oxide Fuel Cells: Influence of current density.** International Journal of Hydrogen Energy v. 40, p. 5150 -5159, 2015.

Hydrogen Production and purification <http://www.eajv.ca/spip.php?page=article&id_article=5> Acesso em 05 Fev 2015.

Kim, W, T; et al.(pôr todos os autores) **The kinetics of steam methane reforming over a Ni/γ-Al2O3 catalyst for the development of small stationary reformers".** International journal of Hydrogen Energy v.40, p. 4512 -4518, 2015.

Linardi, M. **Hidrogênio e Células a Combustível**. Programa Brasileiro de I&D. Ciência & Tecnologia dos Materiais v. 23, p. 1- 2, 2011.

Lira, R.L.T.C. **Análise e otimização da produção de hidrocarbonetos líquidos via a reação de Fischer Tropsch por meio da tecnologia Gas to Liquid (GTL).** 2012, 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco.

Nikolaidis, P; Poullikka, A. **A comparative overview of hydrogen production processes.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 6-7, p.597–611, 2017.

Sanabio, Robson, G. **Análise experimental de danos de pistões de motor a gasolina operando com adição de gás Hidroxi**. 2015, 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Rio Grande do Norte.

Shaikh, F; Ji, Q; Fan, Y. **An ecological network analysis of the structure, development and sustainability of China's natural gas supply system security**. Ecological Indicators v. 73, p. 235–246, 2017.

Solsvik, J; Haug-Warberg, T; Jakobsen, H, A. **Implementation of chemical reaction equilibrium by Gibbs and Helmholtz energies in tubular reactor models: Application to the steam–methane reforming.** Chemical Engineering Science. v. 140, p. 261-278, 2016.

Sheikhs vs Shale. The Economist. Disponível em <http://www.economist.com/news/leaders/21635472-economics-oil-have-changed-some-businesses-will-go-bust-market-will-be>. Acesso em 04 Fev. 2016.

Sunny, A; Solomon, P.A; Aparna, K. **Syngas production from regasified liquefied natural gas and its simulation using Aspen HYSYS**. **Journal of Natural Gas Science and Engineering v. 30**, p 176-181, 2016.

Yuan, et al. (incluir todos os autores) **Heat transfer and energy storage performance of steam methane reforming in a tubular reactor**. Applied Thermal Engineering v. 125, p. 633-643, 2017.

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