

Engenho

ISSN: 2176-3860

Revista de Estudos sobre as áreas de Engenharia e Tecnologia

Centro Universitário Padre Anchieta Jundiaí/SP
Faculdades de Engenharia e de Tecnologia

UNIANCHIETA

Sumário

Desenvolvimento sustentável no processo de reciclagem de baterias íon-lítio provenientes de notebooks e celulares.....	3
Lucas Samuel Dos Santos Gonçalves / Gabriel Spina Leme Do Prado Cleberton Soares de Oliveira / Antônio César Teixeira de Toledo Flávio Gramolelli Junior / Renato Carajelescov Nonato	
Estudo das propriedades de inibição da solução de prata nanoparticulada frente à escherichia coli	17
Isabella Acioli Nogueira da Silva / Maria Isabela Gimenez Medeiros Leandro Nascimento / Antônio Cesar Teixeira de Toledo Claudemar José Trevizam / Cássia Aparecida Tavares	
Estudo de caso sobre óleos essenciais: extração e utilização na aromaterapia	34
Ester Maryele Bianchi Forti / Rúbia Mayumi Alves do Amaral de Souza Victor Luna Pereira Morette / Vanderlei Inácio de Paula Claudemar José Trevizam / Antônio Cesar Teixeira de Toledo	
Processo de obtenção de etanol com materiais alternativos: um estudo de caso com cascas de frutas com um olhar para a sustentabilidade.	52
Jennifer Sales Ferreira / Claudemar José Trevizam Flávio Gramolelli Júnior / Anderson Paulo Floresti Dicesar Correa	
Uma análise do dimensionamento de escoamentos compressíveis aplicada a motores de foguetes.....	73
Yuri Silva Nascimento / Hipólito Alberto Silva Gomes Tatiana Lança / Elaine Cristina Marques Esper	

DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL NO PROCESSO DE RECICLAGEM DE BATERIAS ÍON-LÍTIO PROVENIENTES DE NOTEBOOKS E CELULARES

Lucas Samuel Dos Santos Gonçalves (Centro Universitário Padre Anchieta)

Gabriel Spina Leme Do Prado (Centro Universitário Padre Anchieta)

Cleberton Soares de Oliveira (Centro Universitário Padre Anchieta)

Antônio César Teixeira de Toledo (Centro Universitário Padre Anchieta)

Flávio Gramolelli Junior (Centro Universitário Padre Anchieta)

Renato Carajelescov Nonato (Centro Universitário Padre Anchieta)

RESUMO

Todos os dias as indústrias de tecnologia buscam aprimorar seus produtos, no intuito de atrair os consumidores com aparelhos cada vez mais modernos e influenciando os mesmos a trocarem seu antigo por um mais moderno. Os aparelhos que mais são impactados nesse desenvolvimento, são os celulares e notebooks, logo, a rotatividade destes acabam se sobressaindo perante os demais, gerando um descarte significativo de componentes de alto valor agregado contidos nas baterias. Portanto, o objetivo deste trabalho é demonstrar algumas possibilidades economicamente viáveis e os benefícios que a implementação destes processos em escala industrial pode trazer principalmente para os fabricantes destes aparelhos. O método abordado, foi a obtenção dos metais cobalto e lítio através da lixiviação, contemplando todas as etapas do tratamento de maneira objetiva, desde o desmantelamento, até a etapa final de extração. Os resultados foram obtidos a partir de estudos, comparando diferentes técnicas de análises, como por exemplo na análise granulométrica antes e após a amostra ser submetida ao ultrassom. A variação no percentual de obtenção dos metais utilizando 3 tipos de agentes lixiviantes (HCl, HNO₃ e H₂SO₄) também foi abordado, além da utilização de agentes redutores (glicose e lactose) visando otimizar a reação, aumentando assim o percentual dos metais obtidos.

Palavras chave: baterias; cobalto; lítio; reciclagem; lixiviação; hidrometalurgia.

ABSTRACT

Every day, technology industries seek to improve their products, with the aim of attracting consumers with increasingly modern devices and influencing them to exchange their old one for a more modern one. The devices that are most impacted in this development are cell phones and notebooks, so their turnover end up standing out from the others, generating a significant disposal of high value-added components contained in batteries. Therefore, the objective of this work is to demonstrate some economically viable possibilities and the benefits that the implementation of these processes on an industrial scale can bring mainly to the manufacturers of these devices. The method addressed was to obtain the metals Co and Li through leaching, covering all stages of the treatment in an objective way, from dismantling, to the final step of

extraction. The results were obtained from studies comparing different analysis techniques, such as granulometric analysis before and after the sample was subjected to ultrasound. The variation in the percentage of obtaining metals using 3 types of leaching agents (HCl, HNO₃ and H₂SO₄) was also addressed, in addition to the use of reducing agents (glucose and lactose) in order to optimize the reaction, thus increasing the percentage of metals obtained.

Keywords: batteries; cobalto; lithium; recycling; leaching; hydrometallurgy.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico é eminente e amplo, pois, constantemente às indústrias de bens de consumo propõem novos modelos em função da “vantagem competitiva” ao mercado consumidor, assim os produtos tornam, em geral, mais rápidos, menores e com funções aprimoradas. Em particular, tem-se o exemplo dos celulares e notebooks, nos quais se tornaram uma ferramenta indispensável e fundamental tanto para vida pessoal, quanto profissional, e possuem alta rotatividade por conta da obsolescência percebida. Ao trocar os aparelhos gera a necessidade de descarte do aparelho antigo obsoleto. A atitude mais comum para muitos é deixá-los parados acumulando poeira, até um dia em que decida realizar aquela limpeza de gavetas onde se junta tudo em um único saco e o descarta em lixeiras convencionais.

O frequente descarte de aparelhos obsoletos se torna um problema tanto ambiental, quanto em questões de sustentabilidade, devido ao seu acúmulo em aterros. Segundo GOIS et al, 2019, o descarte incorreto de lixo eletrônico traz riscos de câncer e causa uma série de doenças e problemas ambientais devido a predominância de metais pesados. O professor de Engenharia Ambiental Marco Antônio Cismeyro Bumba diz: “A maioria dos metais pesados tende a causar tumores. Eles são bioacumulativos (entram no corpo e se acumulam)”. Segundo ADEODATO (2007), apesar do reaproveitamento dos materiais eletrônicos estar em constante evolução, um dos principais obstáculos a ser superado é o apoio do governo com incentivos e medidas voltadas a cobrança de impostos sobre os produtos eletrônicos industrializados (*notebooks* e celulares), no intuito de atrair economicamente e sustentavelmente o interesse das mesmas, como por exemplo: a implementação de logística reversa. Por esta razão, o principal objetivo dessa pesquisa foi mapear as etapas de condicionamento físico e de lixiviação como fases iniciais e finais do processo de reciclagem de baterias de íons de lítio, tanto para celular, quanto para notebook.

Atualmente dentre os processos existentes para recuperação dos metais contidos nas baterias de íon lítio, os processos piro e hidrometalúrgicos, acabaram se destacando devido ao custo-

benefício, praticidade, impacto ambiental e percentual de obtenção dos metais de alto valor agregado. Através de pesquisas e comparações evidenciadas no decorrer do trabalho, o processo hidrometalúrgico acabou se sobressaindo, superando o pirometalúrgico em todos os quesitos pautados anteriormente.

Para que o processo hidrometalúrgico aconteça de forma eficiente, alguns processos são indispensáveis e necessários. A bateria é composta por diversos componentes além dos metais de interesse, tornando assim necessário um processo de desmantelamento, no qual consiste basicamente em separar metal e não-metal. Após a separação ocorre o processo de britagem e moagem, com o objetivo de facilitar a solubilidade dos componentes, contribuindo na classificação granulométrica e posteriormente, na lixiviação. A fim de “mapear” as etapas do processo de reciclagem/tratamento destas baterias, segue um fluxo grama do mesmo (Figura 1), baseado no processo de TAKAHASHI (2008).

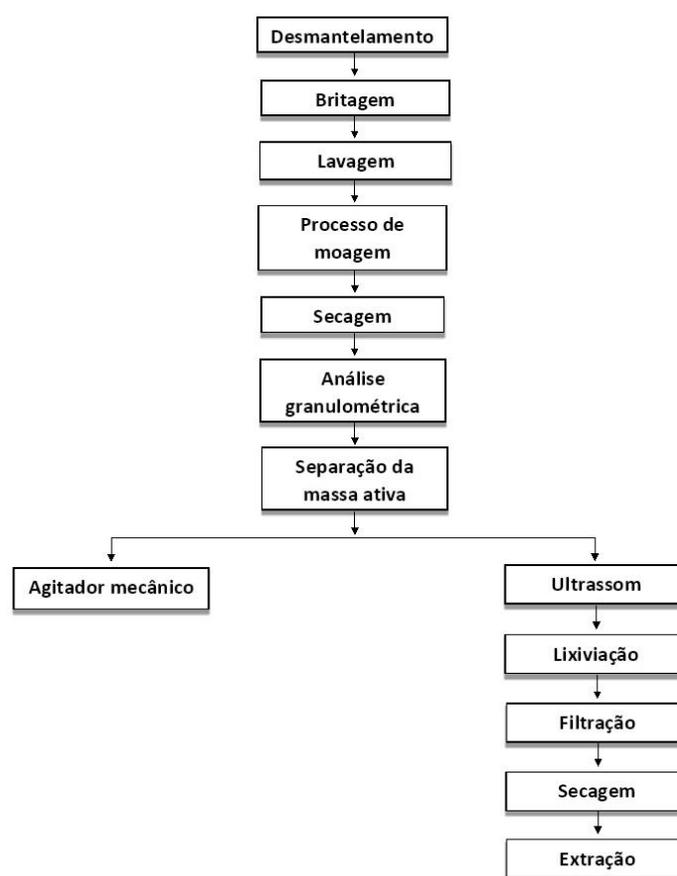


Figura 1: Fluxograma de tratamento químico de bateria de lítio(TAKAHASHI, 2007)

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O engenheiro MICHELINI (2020), aborda em seu livro “Baterias de Lítio”, o lítio, comentando sobre suas principais propriedades, bem como uma breve comparação na evolução das baterias nos últimos 20 anos (baterias primárias e secundárias). As primeiras baterias fabricadas, até então eram não recarregáveis “baterias primárias” e conseqüentemente este foi um fator fundamental na substituição das mesmas por baterias de íon lítio “baterias secundárias”, onde estas proporcionam propriedades únicas com altas densidades de energia, maior vida útil e confiabilidade. Estas baterias são empregadas principalmente para aparelhos elétricos portáteis de uso diário (celulares e notebooks). O autor também comenta que em um período entre 5 a 20 anos, as propriedades descritas e discutidas no decorrer do livro, como por exemplo baterias carregadas muito mais rápidas e capazes de armazenar grandes quantidades de energia, tendem a estar disponível no mercado em poucos anos. Isso conseqüentemente iniciará uma competição, tanto para a obtenção do metal como matéria-prima, quanto ao desenvolvimento constante para suprir as demandas e a satisfação do consumidor.

De acordo com Bocchi (2000), uma bateria recarregável é um dispositivo que armazena energia elétrica na forma de energia química e transforma energia química em elétrica. É, portanto, um dispositivo capaz de armazenar e gerar energia elétrica através de reações eletroquímicas de oxidação e redução. Nestas reações a transferência dos elétrons ocorre no circuito elétrico externo, o que gera a corrente elétrica. Quando a bateria é utilizada, que seria a descarga, a energia química armazenada nos eletrodos se transforma espontaneamente em energia elétrica.

A palavra “lixiviação” possui diversos significados que variam com as áreas de conhecimento, mas em geral seria “lavar”, “carregar” ou “dissolver”. Esse método pode ser aplicado em diversos materiais, sendo os mais comuns em plásticos e no solo. No caso da lixiviação metalúrgica é tida como “a separação de metais de alto valor agregado de minerais a partir de uma solução aquosa”, sendo assim está associada ao processo de aproveitamento mínimo de metais (AZEVEDO,2021).

A empresa IBERDROLA menciona que em 1985 a Akira Yoshino desenvolveu o primeiro protótipo baseando-se nas pesquisas de Jonh Goodenough e de outros especialistas da década de setenta, entretanto o primeiro lançamento só foi realizado em 1991 pela equipe da Sony e com o passar dos anos e os avanços tecnológicos obteve-se o uso dos cátodos de níquel,

mangânês e cobalto, que melhoraram a eficiência e desempenho da bateria.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Desmantelamento

Para que possamos reciclar e reutilizar a bateria, é necessário a realização do desmantelamento, que é o processo de separação dos componentes, então é esperado que o material seja devidamente separado a fim de otimizar as etapas de tratamento, o que fará com que o seu potencial comercial econômico seja facilitado com sua receptividade da reciclagem, além de promover a separação dos componentes perigosos dos outros componentes. O desmantelamento é importante porque assim podemos utilizar somente a bateria, sem que outro componente atrapalhe durante o processo (TUNCUK et al., 2012).

O processo do desmantelamento normalmente é feito de forma manual, que consiste na separação de diferentes componentes presentes dentro da bateria, tais como (ferro, cobre, cobalto, lítio, alumínio, magnésio, plástico, condensadores, tubos de imagem, LCDs etc.). Adicionalmente, promove-se a separação de componentes perigosos e de metais valiosos, a fim de otimizar as etapas de tratamento, com isso há um considerável aumento de seu potencial comercial econômico, facilitando sua receptividade à reciclagem (TUNCUK et al., 2012).

3.2 Britagem

Após o desmantelamento, é necessário submeter a bateria a um ensaio de britagem, para este processo, o ideal é a utilização de um britador de mandíbulas. O objetivo de tal processo consiste em diminuir o tamanho da bateria, a fim de otimizar os demais processos, principalmente a moagem e conseqüentemente, os resultados obtidos nas análises granulométricas (TAKAHASHI, 2007).

3.3 Moagem

O processo de moagem é aplicado no intuito de diminuir ainda mais o material, isso porque quanto menor for a área, melhor ela se adequa aos processos de granulometria. Sendo assim, os moinhos mais utilizados são: moinho de facas, moinho de bolas cerâmicas e moinho de martelos. Em sua dissertação de mestrado, Takahashi (2007) afirma que o moinho de facas apresenta um melhor desempenho para este tipo de bateria.

3.4 Análise/classificação granulométrica

A classificação granulométrica é utilizada no processo para separar as partículas que foram retiradas do processo de moagem, sendo assim, ela só separa os componentes de tamanhos diferentes (CHAVES e PERES, 1999).

No processo realizado por Takahashi (2007), é realizada uma comparação referente a análise granulométrica, contemplando em dois cenários distintos: No primeiro, o material é submetido as peneiras logo após a análise granulométrica inicial. No segundo, o material é submetido a 30 minutos de ultrassom. O material é colocado ao ultrassom, já que há a possibilidade de se encontrar materiais ativos dos eletrodos, juntamente do alumínio e cobre. Caso esse fenômeno ocorra, será necessário realizar uma separação, utilizando um agitador mecânico ou bombardeamento com ultrassom.

Em ambos os casos, as faixas granulométricas das peneiras utilizadas foram: +4,76mm; +2,38mm; +1,00mm; +0,25mm; + 0,106mm; + 0,053mm e -0,053mm. Os resultados obtidos em cada caso foram comparados, conforme descrito na de comparação de resultados de análise granulométrica (Tabela 1).

Tabela 1- Análise granulométrica do material retirado da moagem (TAKAHASHI, 2007).

COMPARAÇÃO DE RESULTADOS ANÁLISE GRANULOMÉTRICA								
FAIXA GRANULOMÉTRICA (mm)	+4,76	-4,76 +2,38	-2,38 +1,00	-1,00 +0,25	-0,25 +0,106	-0,106 +0,053	- 0,053	
% EM MASSA	<i>Análise Granulométrica Inicial</i>	25.7	37.6	8.7	10.9	8.31	8.6	0.3
	<i>30 Minutos de Ultrassom</i>	12.4	43.2	15.6	8.6	8.9	3.3	8.1
% ACUMULADA ACIMA	<i>Análise Granulométrica Inicial</i>	25.6	63.2	71.9	82.9	91.2	99.7	100
	<i>30 Minutos de Ultrassom</i>	12.4	55.5	71.1	79.7	88.6	91.9	100

A partir desses dados pode-se concluir que quando foi utilizado as peneiras de malhas menores que 0,25 mm e que passaram pelo ultrassom, foram obtidos resultados significantes para o processo, sendo a melhor malha a de 0,053 mm, encontrando 8,1% de massa e 100% acumulada acima.

3.5 Processo Pirometalúrgico e Hidrometalúrgico

O processo mais tradicional e utilizado na recuperação de metais não-ferrosos (metais preciosos) é conhecido como Pirometalúrgico e consiste na incineração, fusão, pirólise,

sinetização e pelas elevadas temperaturas para o processamento dos materiais. Costuma ser o processo mais atrativo pelas indústrias devido a suas vantagens e aplicação para qualquer tipo de lixo eletrônico, não requerer de pré-tratamento e ter um número reduzido de etapas. Além de possuir a formação de “coque” nos seus resíduos orgânicos e o mesmo pode ser utilizado como combustível. Contudo, suas principais desvantagens impactam diretamente no rendimento da recuperação de alguns metais e a impossibilidade de recuperação de outros por ser um processo em que se ocorre perdas de metais por volatilização, além da formação de emissões gasosas que podem ocasionar problemas ambientais e a saúde (VEIT, 2005). A tabela 2, foi elaborada no intuito de abordar as vantagens e desvantagens de tal método.

Tabela 2: Pirometalurgia – vantagens e desvantagens

PIROMETALURGIA	
Processo baseado na incineração, fusão, pirólise e sintetização dos metais	
Vantagens	Desvantagens
Aplicável em qualquer tipo de lixo eletrônico	Menor percentual de recuperação dos metais.
Metodologia mais barata	Perda de alguns metais por conta da volatilização.
Formação de “coque” possibilitando a utilização de resíduos orgânicos como combustível	Maior consumo de energia
Metodologia mais simples devido ao menor número de etapas	Formação de gases poluentes
Não requer um pré-tratamento	Tempo de recuperação maior

Outro processo conhecido e o ideal para este trabalho é o hidrometalúrgico que consiste na dissolução de partes das baterias por ácidos ou bases, envolvendo operações unitárias de lixiviação (ROBINSON, 2009). Há alguns fatores em específico neste processo que o aperfeiçoam, bem como o tornam rentável na recuperação dos metais encontrado no rendimento final. O seu tempo de realização, temperatura, a razão Sólido/Líquido (bateria e lixiviante) e principalmente a presença de um agente redutor para obter maior rendimento, impactando diretamente no percentual de metais obtidos no final do processo (ROBINSON, 2009). Em comparação com o processo descrito acima (Pirometalúrgico) as principais vantagens são: menor poluição atmosférica, menor custo, baixo consumo de energia e maior facilidade na separação dos principais componentes dos resíduos eletrônicos. Entretanto, como qualquer processo, possui suas desvantagens, como por exemplo: dificuldade em processar resíduos orgânicos mais complexos, a necessidade de um pré-tratamento, o ataque químico que só é

efetivo se o metal estiver exposto, grande quantidade de soluções para a dissolução dos metais, a formação de resíduos sólidos e a geração de efluentes tóxicos (SUM, 1991; KASPER, 2011). A tabela 3, foi elaborada no intuito de abordar as vantagens e desvantagens de tal método.

Tabela 3: Hidrometalurgia – vantagens e desvantagens

HIDROMETALURGIA	
Processo que consiste na dissolução dos metais através de uma solução aquosa	
Vantagens	Desvantagens
Maior percentual de recuperação dos metais	Necessário grande quantidade de soluções para a dissolução dos metais
Menor poluição atmosférica	Efetivo apenas com os metais que já estão expostos
Tempo de recuperação menor	Necessidade de um pré-tratamento
Menor custo e baixo consumo de energia	Formação de resíduos sólidos e a geração de efluentes tóxicos
Maior facilidade na separação dos componentes dos resíduos	Dificuldade em processar resíduos orgânicos mais complexos

3.6 Lixiviação

A lixiviação é uma técnica que tende a solubilização de metais com o uso de um ácido ou uma base, sob uma temperatura e agitação constante. Durante o processo é extraída uma substância que está presente num composto sólido decorrente da dissolução por um agente lixivante que carrega os metais para a solução. O agente lixivante é escolhido segundo a sua capacidade em dissolver metais. As etapas de lixiviação demandam de um ponto importantíssimo para o êxito no final do processo: O tratamento prévio do material sólido, a fim de garantir principalmente que a amostra não esteja contaminada com materiais insolúveis (separação da massa ativa no eletrodo), como o excesso de carbono por exemplo. A parte controladora do processo de lixiviação é constituída pela difusão do agente lixivante até a interface, da adsorção do agente lixivante na interface, dissolução dos metais, dessorção dos produtos e pôr fim a difusão dos produtos para a solução (CUSSLER, 1984). Como meio lixivante usa-se soluções de ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico. Para a bateria de íon de lítio, é chamado de lixiviação ácida, pois temos somente ácidos como agentes lixiviantes, conforme descrito na reação química (GRANATA et al, 2012)



O peróxido de hidrogênio será adicionado ao ácido sulfúrico como agente oxidante, que na lixiviação ácida, faz com que diminua o tempo de reação do óxido de cobalto de lítio, pois ambos possuem alto valor agregado. Segue abaixo balanço material hipotético (Figura 2).

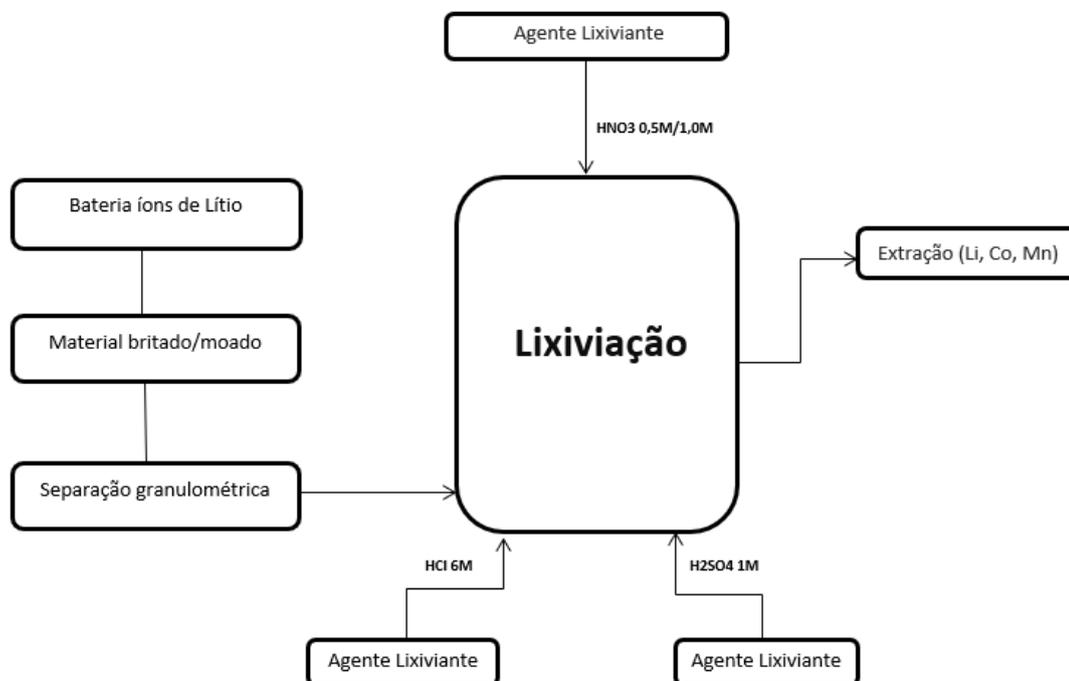


Figura 2- Fluxograma do processo de lixiviação e suas variáveis (TAKAHASHI, 2007; GRANATA et al. 2012).

Com o objetivo de recuperar o cobalto e o lítio presente, foram realizados ensaios de lixiviação no pó dos eletrodos das baterias de íons de lítio. Durante os ensaios devem ser controlados a temperatura, tempo de residência e pH no processo de lixiviação, verificando-se o comportamento do cobalto e do lítio presente na amostra neste processo (ZHANG *et al.*, 1998).

Para execução do processo, é necessário o uso de uma chapa de aquecimento com o agente lixivante sob agitação constante. É preciso uma barra magnética, termômetro, pHmetro e condensador, que é necessário para evitar a evaporação da solução ácida, diminuindo a variação na relação massa/solução lixivante. O pHmetro tem que ser colocado antes e depois da retirada de alíquotas nos determinados tempos para evitar que o eletrodo fique impregnado de material (placas cominuídas), evitando erro de leitura do equipamento.

Após o ensaio de lixiviação, deve-se realizar uma filtração à vácuo, em funil de Buchner, para que os resíduos sólidos fiquem retido no papel filtro, restando somente o filtrado. O material sólido deve ser seco em estufa a 60°C por 24 h. Após a secagem o material deve ser pesado para determinar a variação de massa de cada componente extraído (TAKAHASHI, 2007).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a comparação dos métodos abordados no decorrer do trabalho, na qual é possível constatar principalmente nas tabelas de vantagens e desvantagens de cada um dos métodos (Piro e hidrometalúrgico) contemplado no item 3.5, e a definição do método hidrometalúrgico através da recuperação dos metais de interesse pela lixiviação ácida, evidenciou-se que para início do processo, era preciso reduzir o tamanho da bateria e dentre os processos, o moinho de facas foi o que se adequou melhor no caso da bateria de íon de lítio. Para lixiviação de baterias de íons de lítio, LEE, C.K.; RHEE, K. I. (2002) realizaram estudos na utilização de HNO₃ como agente lixivante e com a sua concentração variando entre 0,1 a 1,0 mol/L. Os resultados mostraram que a eficiência da lixiviação está diretamente relacionada com a concentração do ácido a ser utilizado, ou seja, quanto mais concentrado, maior o percentual de metal obtido ao fim do processo. Utilizando o agente lixivante nas respectivas concentrações, a possível obtenção de cobalto é de aproximadamente 75%. O efeito da temperatura também teve importância na lixiviação dessas baterias, pois quando elevaram a temperatura de 25°C para 50°C, a dissolução do cobalto se aproximou de 99% em um tempo de 30 minutos. Castillo et al (2002), realizou o mesmo teste, porém utilizando HNO₃ nas concentrações variando entre 0,5 a 5,0 mol/L, sem utilização de agente redutor por um tempo de residência de 2h com temperatura de 80°C, foi obtido como resultado uma dissolução de aproximadamente 100% de lítio nas concentrações entre 1,0 e 2,0 mol/L da solução de HNO₃.

Estudos de outros agentes lixivantes, como o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico, sendo de 100% a recuperação de Co e 99% para Li, utilizando o ácido clorídrico como agente lixivante. A viabilização de utilização da glicose e lactose como agente redutor vem sendo cada vez mais explorada, pois em sua ausência, os rendimentos de extração são bem menores. Para o processo utilizando ácido sulfúrico como agente lixivante sem o uso da glicose, foi extraído aproximadamente 50% de Co e 80% de Li. Com o uso da glicose, os rendimentos de extração foram de aproximadamente 98% de Co e 99% de Li (GRANATA et al. (2012).

Como forma de aperfeiçoar o processo, também existem estudos realizando a lixiviação com ácido sulfúrico para recuperação do Lítio, Cobalto e Manganês, dando ênfase na concentração do ácido, razão sólido/Líquido, tempo e temperatura de lixiviação de metais a partir do cátodo. Realizando o tratamento com H_2SO_4 a 1M, na temperatura de 350K e 50 g/L de densidade durante 240 minutos, obtiveram os resultados de 93,4% de Li, 66,2% de Co e Mn de 50,2%. E foi então constatado a necessidade de uma agente redutor para otimizar a recuperação dos metais (MESHRAM et al , 2015).

Segundo Urias (2017), a adição de um agente redutor ajuda no processo para que se tenha uma maior recuperação dos metais e, em seu experimento, foi notado que quando utilizado o ácido sulfúrico a 2M de concentração e como agente lixiviante, foi obtido 80,5% de cobalto e 94,82% de lítio. Na relação H_2SO_4 -Glicose, notou-se que a porcentagem de recuperação do cobalto subiu para 89,39% e o lítio diminuiu para 88,18%. Enquanto a relação H_2SO_4 -Lactose aumentou o cobalto para 97% e o lítio para 97,23%, o que mostra que a lactose foi um excelente agente redutor. A **tabela 4**, demonstra um comparativo, utilizando o ácido sulfúrico como agente lixiviante, o percentual de obtenção de cobalto e lítio na presença dos dois agentes redutores pautados (glicose e lactose), além do percentual obtido sem a presença dos mesmos.

Tabela 4- Percentual de extração de Cobalto e Lítio com e sem agente redutor (URIAS, 2017)

Agente lixiviante - H_2SO_4 (2M)		
Agente Redutor	% Cobalto	% Lítio
Sem Agente Redutor	80.50	94.82
Glicose	89.39	88.18
Lactose	97.00	97.23

5. CONCLUSÃO

Dentre os diversos processos de moagem, chegou-se à conclusão que a utilização do moinho de facas seria o mais adequado para o processo em questão. Comparando os resultados obtidos na análise granulométrica, percebeu-se que a peneira de 0,053 mm conseguiu reter 100% dos materiais desejados. Através dos estudos realizados, foram pautados dois métodos

viáveis para a obtenção dos metais, o pirometalúrgico e hidrometalúrgico.

Contudo, o meio hidrometalúrgico trata-se de um método economicamente eficiente e de baixo impacto ao meio ambiente, pelo fato de ser um processo no qual não ocorre a emissão de gases poluentes, de baixo consumo de energia e devido ao percentual dos metais obtidos de alto valor agregado, fazendo com que o mesmo seja o método ideal a ser implementado em escala industrial para recuperação de metais a partir de baterias de íon de lítio. Além disso, os reagentes utilizados como agentes lixiviantes, também podem ser recuperados e reutilizados novamente no processo.

Evidenciou-se a eficiência do método ao comparar o percentual dos metais obtidos após o processo de lixiviação. Dentre os agentes lixiviantes abordados durante o trabalho, o mais indicado ao processo hidrometalúrgico foi o ácido sulfúrico e para o agente redutor, o mais adequado foi a lactose, obtendo-se respectivamente, 97% e 97.23% na recuperação de Co e Li, pois quando o processo ocorreu sem tais condições, foram obtidos resultados menores do que 50% e 80% para Co e Li.

Em suma, ao avaliar o crescimento expressivo do consumo de aparelhos celulares e notebooks dos últimos anos e com o aumento crescente a cada ano, a busca por matérias-primas para o desenvolvimento de novos aparelhos conseqüentemente tende a aumentar. Este cenário demonstra que em breve, matérias-primas como por exemplo os metais contidos nas baterias estejam cada vez mais escassos e com o preço elevado no mercado, o que viabiliza a implementação dos métodos de recuperação abordados no decorrer do trabalho, além de ser um processo economicamente viável, também proporciona um futuro sustentável com as questões ambientais.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ADEODATO, Sérgio. *Reciclagem: ontem, hoje, sempre*. 1ª edição. São Paulo: CEMPRE, 2007.

AZEVEDO, J. **Lixiviação: o que é tipos e conseqüências**.

Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/lixiviacao/#Lixiviacao-metalurgica>> Acesso: em 09 abr. 2022

BOCCHI, N.; FERRACINI, L.; BIAGGIO, S. **Pilhas e baterias funcionamento e impacto ambiental**. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a01.pdf>> Acesso: em 09 abr. 2022

CHAVES, A. P.; PERES, A. E. C. *Teoria e prática do tratamento de minérios: britagem, peneiramento e moagem*. v3. São Paulo, 1999.

CUSSLER, E.L, **Diffusion, mass transfer in the fluid system**. Cambridge; New York, Cambridge University Press, 1984. P. 525.

GOIS, D.; BRUNO, G.; ALONSO, M. **Descarte incorreto de lixo eletrônico traz risco de câncer e problemas ambientais**.

Disponível em: <<https://g1.globo.com/sp/santos-regiao/educacao/noticia/2019/06/15/descarte-incorreto-de-lixo-eletronico-traz-risco-de-cancer-e-problemas-ambientais.ghtml>> Acesso em: 03 abr. 2022.

GRANATA, G.; MOSCARDINI, E.; PAGNANELLI, F.; TRABUCCO, F.; TORO, L. **Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations**. Journal of Power Sources, v. 206, p. 393–401, 2012.

IBERDROLA. **As baterias de íon de lítio, fundamentais para o armazenamento de energia**.

Disponível em: < <https://www.iberdrola.com/inovacao/baterias-ion-litio>> Acesso: em 09 abr.2022

KASPER, A. C. *Caracterização e Reciclagem de Materiais Presentes em Sucatas de Telefones Celulares*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

LEE, C.K.; RHEE, K. I., *Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, v.109, p.17-21, 2002.

MESHARAM, P.; PANDEY, B.D; MANKHAND, T.R., **Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching**, *Chemical Engineering Journal*, Volume 281, 2015, Pages 418-427,

MICHELINI, A. *Baterias de Lítio*. 1. ed. Cotia: STA (Sistema e Tecnologia Aplicada), 2020.

ROBINSON B.H. **An assessment of global production and environmental impacts**. *Science of the Total Environment*. Canterbury, v408, p 183-191, out. 2009.

SUM, E. Y. L. *The recovery of metals from electronic scrap*. v43. p53-61, 1991.

TAKAHASHI, V. *Reciclagem de baterias íon de Li: condicionamento físico e extração do Co*. Tese de Mestrado, Escola Politécnica de São Paulo, Brasil, 2007.

TUNCUK, A.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y.; DEVICI, H. *Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling*. *Minerals Engineering* 25 (2012) 28-37.

URIAS, P. M. *Processos de recuperação de cobalto e de lítio de baterias de íon de lítio*. Tese de Mestrado, Universidade federal de Uberlândia, 2017.

VEIT, H. M. *Reciclagem de Cobre de Sucatas de Placas de Circuito Impresso*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITIBASHI, O.; SUZUKI, T. M.; INOUE, K.
Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. Hydrometallurgy, v 47. p259-271, 1998.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE INIBIÇÃO DA SOLUÇÃO DE PRATA NANOPARTICULADA FRENTE À *ESCHERICHIA COLI*

Isabella Acioli Nogueira da Silva (Centro Universitário Padre Anchieta)
Maria Isabela Gimenez Medeiros (Centro Universitário Padre Anchieta)
Leandro Nascimento (Centro Universitário Padre Anchieta)
Antônio Cesar Teixeira de Toledo (Centro Universitário Padre Anchieta)
Claudemar José Trevizam (Centro Universitário Padre Anchieta)
Cássia Aparecida Tavares (Centro Universitário Padre Anchieta)

RESUMO

Busca elucidar as atividades antimicrobianas das nanopartículas de prata, com ênfase na aplicação da solução de prata nanoparticulada no microrganismo *Escherichia coli*, tendo em vista que, por conta de suas atividades antimicrobianas, oferece a possibilidade de uso com propósitos médicos e de higiene. As nanopartículas de prata podem ser obtidas através do processo de síntese, podendo ser um processo químico ou biológico. A construção desse estudo foi feita com base em conhecimentos científicos sobre as nanopartículas de prata e *Escherichia coli*. Os testes escolhidos foram o método de semeadura em superfície e método de semeadura em profundidade, que são utilizados para se obter colônias isoladas em meio sólido. Nos testes foram utilizadas soluções de prata nanoparticulada com condutividade de 24 μs e 54 μs . Os resultados obtidos mostraram que, através do método de semeadura por espalhamento, utilizando uma solução de prata com condutividade de 54 μs obteve-se 100% de inibição. Já utilizando a solução com condutividade de 24 μs , houve um pequeno crescimento de colônias, mostrando que a inibição não foi totalmente eficiente.

Palavras-Chave: solução de prata nanoparticulada; *Escherichia coli*; nanotecnologia; inibição de crescimento microbiológico; técnica de Semeadura.

ABSTRACT

It seeks to elucidate the antimicrobial activities of silver nanoparticles, with emphasis on the application of the nanoparticulated silver solution on the microorganism *Escherichia coli*, considering that, because of its antimicrobial activities, it offers the possibility of use for medical and hygiene purposes. Silver nanoparticles can be obtained through a synthesis process, which can be a chemical or biological process. The construction of this study was based on scientific knowledge about silver nanoparticles and *Escherichia coli*. The tests chosen were the surface seeding method and the depth seeding method, which are used to obtain isolated colonies on solid medium. Nanoparticulate silver solutions with conductivity of 24 μs and 54 μs were used in the tests. The results obtained showed that by using the spread seeding method, using a silver solution with conductivity of 54 μs , 100% inhibition was obtained. Using a solution with conductivity of 24 μs , there was a small growth of colonies, showing that the inhibition was not totally efficient.

Keywords: nanoparticulated silver solution; *Escherichia coli*; nanotechnology; microbiological growth inhibition; seeding method.

INTRODUÇÃO

Nanotecnologia é a ciência relacionada à manipulação da matéria ao nível molecular, visando a criação de novos materiais, substâncias e produtos, com uma precisão de átomo a átomo (BASTOS, 2006). O seu estudo engloba o desenvolvimento de materiais para diferentes áreas como a química, física, medicina, eletrônica, biologia, engenharia dos materiais entre outras.

No final do século XX, o estudo dos nanomateriais se destacou. Entende-se nanomaterial como um corpo cuja dimensão nanométrica é responsável por alterar suas propriedades usuais, ou seja, seu diminuto tamanho manifesta novas características, processabilidades e capacidades. Entre os diversos tipos de nanomateriais, as partículas de prata ocupam lugar de destaque nos quesitos desinfetante e antisséptico (DURAN, 2010).

Nanopartículas de prata ou nanop prata (NP_{Ag}) são átomos de prata metálica com tamanho na escala nanométrica e por isso apresenta características físico-químicas diferentes da prata massiva (NORDBERG *et al.*, 2007; MARCONE, 2011). As dimensões extremamente pequenas (1 a 100 nanômetros), contendo cerca de 15 – 20.000 átomos de prata (Anjum *et al.*, 2013) apresenta como consequência, uma grande área superficial que eleva a velocidade de formação de íons prata. Isso resulta em propriedades óticas, magnéticas, químicas e mecânicas diferentes das partículas de superfícies maiores (ZARBIN, 2007).

As propriedades da prata são conhecidas há muitos anos. Recentemente, as nanopartículas de prata têm chamado a atenção por sua atividade antimicrobiana que oferece a possibilidade de uso com propósitos médicos e de higiene. Estas nanopartículas de prata em diferentes formulações, com diferentes formas e tamanhos, exibem atividade antimicrobiana diferentes (DURAN *et al.*, 2010). Um estudo recente de nanopartículas de prata com tamanhos de 44, 50, 25 e 35 nm que foram preparadas por utilização de glucose, galactose, maltose e lactose, respectivamente, mostrou que as menores partículas de prata (25 nm) apresentaram maior atividade antimicrobiana, enquanto as partículas maiores (50 nm) teve o menor efeito antimicrobiano. Portanto, a nanop prata com tamanho menor mostra a atividade antimicrobiana mais forte (PANACEK *et al.*, 2006).

O objetivo deste trabalho é mostrar as propriedades de inibição das nanopartículas de prata, com ênfase na aplicação da solução de prata nanoparticulada frente a bactéria *Escherichia coli*. A área de superfície elevada das nanopartículas de prata potencializa o efeito desinfetante e um alto poder biocida, o que faz das nanopartículas de prata agentes bacterianos de amplo espectro.

As nanopartículas de prata têm sido utilizadas como antissépticos e desinfetantes pela sua capacidade de interagir com ligações dissulfeto e glicoproteínas presentes em microrganismos como vírus e bactérias (LARA *et al.* 2011).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A nanotecnologia estende a ciência de materiais para o domínio de partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de um a cem nanômetros. Partículas deste tamanho, ou “nanopartículas”, apresentam uma grande área superficial e, frequentemente, exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas. O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais (QUINA, 2004).

Recentes avanços em nanotecnologia permitiram a produção de prata metálica como nanopartículas, as quais são mais eficientes do que os íons de prata, já que necessitam de menores concentrações para atuarem de forma eficiente (DURAN, 2010).

As nanopartículas de prata são obtidas através do processo de síntese, que pode ser realizada a partir de diversos métodos, mas os principais são: a partir de borohidreto e citrato de sódio (SOLOMON *et al.*, 2007), a partir do polivinilpirrolidona e glicose (BOSELT *et al.*, 2015) e a síntese verde (SHARMA *et al.*, 2008).

O mecanismo de ação das nanopartículas de prata não é completamente esclarecido. No entanto, sua atuação resulta em inibição do crescimento e perda da infectividade, ao impedir os processos que ocorrem na superfície e no interior da célula dos microrganismos. A sua diminuta dimensão da nanop prata é essencial para sua melhor penetração à membrana celular, podendo assim, prejudicar o funcionamento celular, retardando a velocidade de suas atividades vitais, podendo então, ocasionar danos celulares (MORONES, 2005; SHARMA, 2008).

Vários estudos relatam que a carga positiva do íon Ag^+ (cedido pelas NPsAg após atravessarem a parede celular dos microrganismos) é primordial para a sua atividade antimicrobiana, por meio da atração eletrostática entre a membrana celular dos microrganismos (negativamente carregadas) e as nanopartículas (positivamente carregadas). Consequentemente, as NPsAg afetam a permeabilidade seletiva da membrana (é aumentada), bem como a respiração, resultando na morte celular (MORONES, 2005; SHARMA, 2008).

Outro mecanismo sugere que no interior das membranas (figura 1), as AgNps e os seus íons ligam-se com o enxofre e fósforo do DNA e com isso, a molécula de DNA muda para a

forma condensada e perde sua habilidade de divisão celular, levando à morte celular (FENG, 2000; MORONES *et al.*, 2005; DAMM *et al.*, 2008).

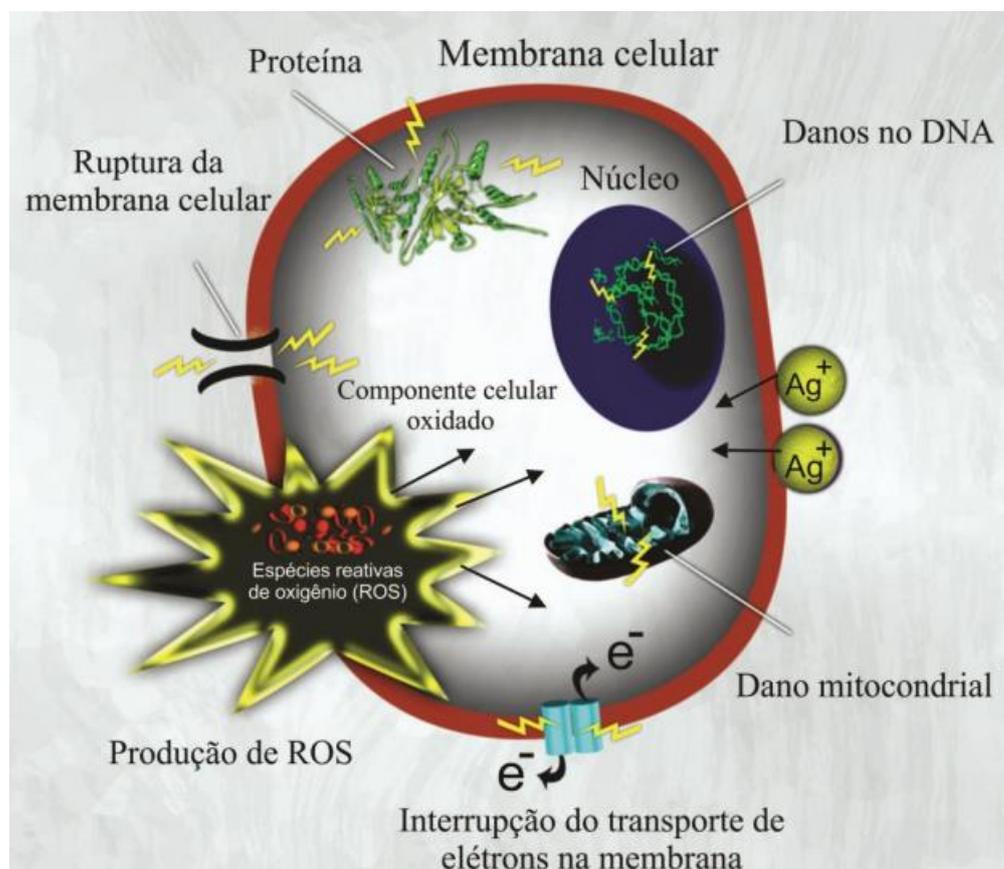


Figura 1 – Representação esquemática da atividade antimicrobiana da prata

Fonte: HAJIPOUR *et al.*, 2012

No que se refere à interferência na replicação do DNA, tem-se observado para *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* que a condensação do DNA em resposta à presença de íons de Ag^+ é um mecanismo de defesa que visa proteger o DNA de danos, mas simultaneamente limita a capacidade das células de se autorreplicar. Além disso, já foi observado que as bactérias Gram-negativas (por exemplo, *E. coli*) geralmente são mais susceptíveis ao tratamento de prata que as bactérias Gram-positivas (por exemplo, *S. aureus*), porque as membranas das bactérias Gram-positivas são mais espessas, o que torna o transporte de íons de prata carregado positivamente através da membrana relativamente lento em comparação ao transporte através da membrana mais fina de espécimes Gram-negativas (RAI *et al.*, 2009). A ação da nanopartícula de prata inclui *Escherichia coli* e *Pseudomonasaeruginosa* e certos vírus (XU *et al.*, 2004; GOGOI *et al.*, 2006; ELICHIGUERRA *et al.*, 2002). Outra vantagem de se utilizar a nanopartícula de prata, além de

seu poder antibacteriano, é a facilidade de obtenção e baixo custo (LOK *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2008).

A combinação de nanotecnologia com o seu efeito antimicrobiano bastou para a prata se tornar um dos campos mais promissores da ciência, bem como de interesse comercial. De todos os nanomateriais, a nanop prata tem o maior grau de comercialização. Não se restringe apenas a aplicações médicas, mais de 100 produtos de consumo com nanop prata já podiam ser encontrados no mercado em 2007, como exemplo tem-se: forros internos em frigoríficos, máquinas de lavar, cosméticos ou produtos de higiene (cremes, loções, sabonetes, desodorantes, escovas de dente, pasta de dente), talheres ou superfícies de contato com alimentos (tábuas de corte, bancada, contentores, transportadores), têxteis (vestuário, roupa interior, meias, estofados), brinquedos, sistemas de purificação de água ou ar, revestimentos espectralmente seletivos para a absorção da energia solar e assim por diante (RAND *et al.*, 2004; LAGARON *et al.*, 2011).

Escherichia coli é uma bactéria Gram negativa da família Enterobacteriaceae, não esporulada, anaeróbica facultativa, fermentativa, em sua maioria móveis (flagelo peretriqueos) e pertence a microbiota entérica de mamíferos e aves. Crescem em temperaturas de 18 a 44 °C sendo 37 °C a temperatura ideal (FERREIRA & KNOBL, 2009). Essa bactéria também é caracterizada por suas propriedades bioquímicas; positiva para reação para indol, lisina, motilidade e reação de vermelho metila; negativa para testes para urease e hidrogênio e utilização de citrato. Além disso, algumas cepas podem produzir H₂S (OLIVEIRA *et al.* 2004; QUINN *et al.* 2005). As células têm a forma de bastonetes (bacilos) e podem ser imóveis ou móveis por flagelos. As cepas de *Escherichia coli* podem ser diferenciadas com base nos antígenos somáticos (O), flagelares (H) e capsulares (K). Por ser uma bactéria anaeróbica facultativa, cresce tanto na presença quanto na ausência de oxigênio (DOYLE *et al.*, 1997).

A via de transmissão de *Escherichia coli* diarreio gênica é fecal-oral por meio de água e alimentos contaminados. Comumente isolada de fezes, na maioria das vezes *Escherichia coli* são comensais, não causando doenças em seus hospedeiros. Entretanto, em animais debilitados, imunocomprometidos ou com a barreira gastrointestinal alterada, cepas de *Escherichia coli* não patogênicas presentes no intestino podem causar infecção (COURA, LAGE e HEINEMANN, 2014). As condições que permitem o crescimento e sobrevivência da *Escherichia coli* são: temperatura, pH, atividade de água, relação com oxigênio.

Existe uma relação entre a estrutura das nanopartículas de prata e a sua ação antimicrobiana sobre a bactéria Gram-negativa *Escherichia coli*. Verificou-se que quanto maior

a concentração das nanopartículas, maior é a diminuição do crescimento bacteriano, o que está de acordo com a ação antimicrobiana associada à prata. Além desse resultado, também foi constatado que a forma/tamanho da nanopartícula influencia nessa ação. Isso reforça o fato de que a caracterização e a padronização desse material são muito importantes para estudar sua aplicabilidade na área médica (PORTO, 2012).

Duran *et al.* (2005) avaliaram o uso potencial de nanopartículas de prata em bactérias patogênicas, sua toxicidade e possíveis mecanismos de ação. Os íons de prata e nanopartículas de prata também têm efeitos inibitório e letal sobre espécies bacterianas, como a *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e até mesmo em leveduras. Concluíram que as nanopartículas de prata representam um nanoproduto proeminente com potencial aplicação na medicina e na higiene. Características de nanopartículas de prata tais como forma e tamanho são importantes, não só para aumentar a atividade antimicrobiana, mas também para a redução do tecido e toxicidades de células eucarióticas. Os possíveis riscos para a saúde humana decorrentes de nanopartículas de prata e da entrada crescente no ambiente, com a subsequente disseminação da resistência microbiana, são uma preocupação crescente, dado o aumento de prata contendo produtos no mercado. Portanto, mais estudos são necessários para melhor caracterizar a toxicidade e os mecanismos envolvidos com a atividade antimicrobiana dessas partículas (PORTO, 2012).

A metodologia utilizada neste trabalho foi a técnica de semeadura em profundidade “Pour Plate” e semeadura em superfície. Na semeadura em profundidade, depois de preparadas as diluições, estas são inoculadas em quantidades de 0,1 ou 1,0 ml em placas de Petri estéreis, utilizando-se duas placas para cada diluição. Após colocar o material (amostra em estudo) na placa, agrega-se de 10 a 15 ml do meio de cultura fundido e resfriado a temperatura de 45° C, agitando-se em movimentos rotativos. As placas assim preparadas devem ser incubadas a temperatura e condições recomendadas, devendo ser colocadas em posição invertida na estufa. Após incubação observou-se a presença de colônias. Na semeadura em superfície, após preparar as placas com meio de cultura (15 ml) e uma vez preparadas as diluições escolhidas semeamos 0,1 ml de cada uma das diluições, utilizando-se também duas placas por cada diluição. Distribuimos toda alíquota semeada com uma alça de Drigalski. Levamos à incubação nas mesmas condições descritas acima (VIEIRA, 2012).

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de *Escherichia coli*, foram obtidas através de doações de laboratórios de microbiologia. As amostras de soluções de prata nanoparticulada foram obtidas pela doação da empresa ADP Soluções, empresa 100% nacional localizada no Centro de Inovação, Empreendedorismo e Tecnologia (CIETEC – USP/IPEN), cuja produção de Nanopartículas ocorre por meio de um processo eletrolítico.

Em termos práticos, todos os testes foram realizados no laboratório de microbiologia do Centro Universitário Padre Anchieta. A metodologia escolhida foram as técnicas de semeadura em profundidade e semeadura em superfície (VIEIRA, 2012).

Foi feito método de semeadura em profundidade método de “Pour Plate” (VIEIRA, 2012). A partir de uma amostra de nanopartícula de prata de 80 ppm preparamos duas diluições: 50 ml e 25 ml. A partir de outra amostra, com 40 ppm, preparamos outras duas diluições: 50 ml e 25 ml. 1 ml de cada concentração foi adicionada às placas com “MH” semeadas com *E. coli*. Em seguida adicionou-se 24 ml do meio Muller Hinton fundido anteriormente em banho-maria. Para melhor homogeneização, as placas foram submetidas a movimentos circulares. Cerca de 30 minutos depois verificou-se que ela estava em temperatura ambiente (25° C).

Posteriormente, realizou-se o método de semeadura em superfície, porém, utilizando duas soluções de prata nanoparticulada sem fazer a diluição seriada. As soluções tinham condutividade de 54 μ s e 24 μ s. Duas placas Petri foram divididas ao meio com o auxílio de um bisturi descartável, um lado da placa foi identificado como (+) e o outro lado como (-). No lado (+) foi aplicado a *Escherichia coli* com uma alça bacteriológica e em seguida foi adicionado 900 μ L da solução de prata com condutividade de 54 μ s com uma micropipeta automática. No lado (-) foi adicionado 900 μ L da solução de prata. O mesmo procedimento foi feito com a amostra de 24 μ s. Em uma terceira placa, foi aplicado somente a *Escherichia coli*, para fazer um comparativo com as outras placas. Após 30 minutos, as placas foram levadas até a estufa, onde permaneceram por cerca de 24 horas. Passado esse período, as placas foram retiradas da estufa e analisadas com um contador de colônias, mostrando um resultado satisfatório.

Na semana seguinte, foi realizado um teste de confirmação, onde repetiu-se o método de semeadura em superfície em duplicata. Nos testes foram utilizadas cinco placas (tabela 1).

Tabela 1 – Identificação das placas utilizadas no teste de semeadura

Placas inteiras	Identificação
1	<i>E.coli</i>
2	NPsAg – 24 μ s
3	NPsAg – 54 μ s
4	<i>E.coli</i> + NPsAg – 24 μ s
5	<i>E.coli</i> + NPsAg – 54 μ s

Na placa 1, foi aplicado somente a bactéria, para que fosse comparada com o resultado das outras placas. Nas placas 2 e 3 foram aplicadas a solução de prata nanoparticulada com 24 μ s e 54 μ s respectivamente, com intuito de ver o seu comportamento perante o meio de cultura e a própria solução. Nas placas 4 e 5, foram aplicadas a *Escherichia coli* com a alça bacteriológica sobre a placa inteira. Em seguida foi aplicado 900 μ L da solução de prata com condutividade de 24 μ s na placa 4 e, 900 μ L da solução de prata com condutividade de 54 μ s na placa 5. Ambas foram espalhadas com auxílio de um swab para se obter um “tapete” uniforme, fazendo a semeadura por toda a superfície da placa. Após 30 minutos, as placas foram levadas até a estufa com 48 horas de incubação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O resultado dos testes usando o método de semeadura em profundidade, não foram satisfatórios, pois houve um crescimento de *Escherichia coli* (figura 2).



Figura 2 – Resultados da técnica de semeadura em profundidade

O resultado dos testes usando o método de semeadura em superfície utilizando duas soluções de prata nanoparticulada, sem fazer a diluição seriada foi positivo, pois mostrou a inibição do crescimento de colônias. Neste teste, foram utilizadas duas soluções de prata, uma solução com uma condutividade de 24 μs e a outra 54 μs . Após 24 horas na estufa, as placas foram analisadas, mostrando que, na placa que foi aplicado a solução com 24 μs , houve um pequeno crescimento de colônias (figura 3).

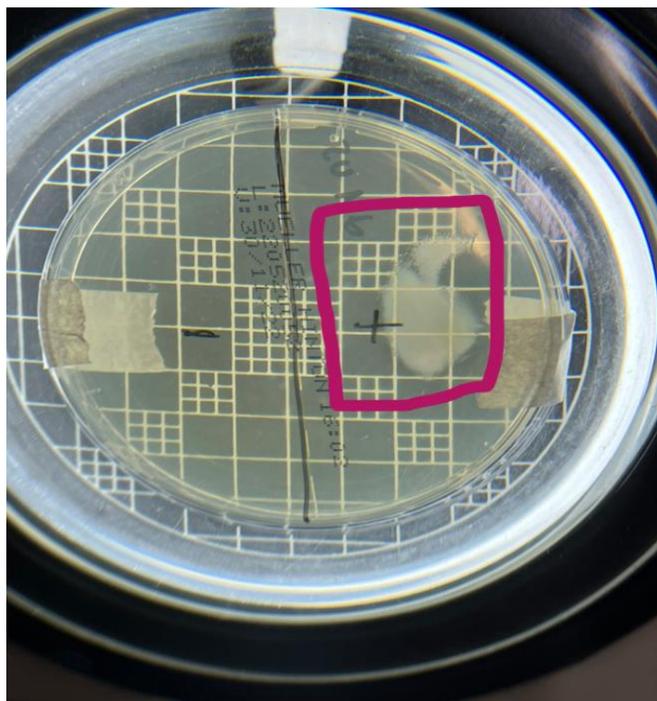


Figura 3 – Resultado da aplicação da solução de prata com 24 μ s sobre a *E.coli*

Já na placa que foi aplicado a solução de prata nanoparticulada com condutividade de 54 μ s, pode-se perceber que houve uma inibição total, comprovando seu poder antibacteriano (figura 4).

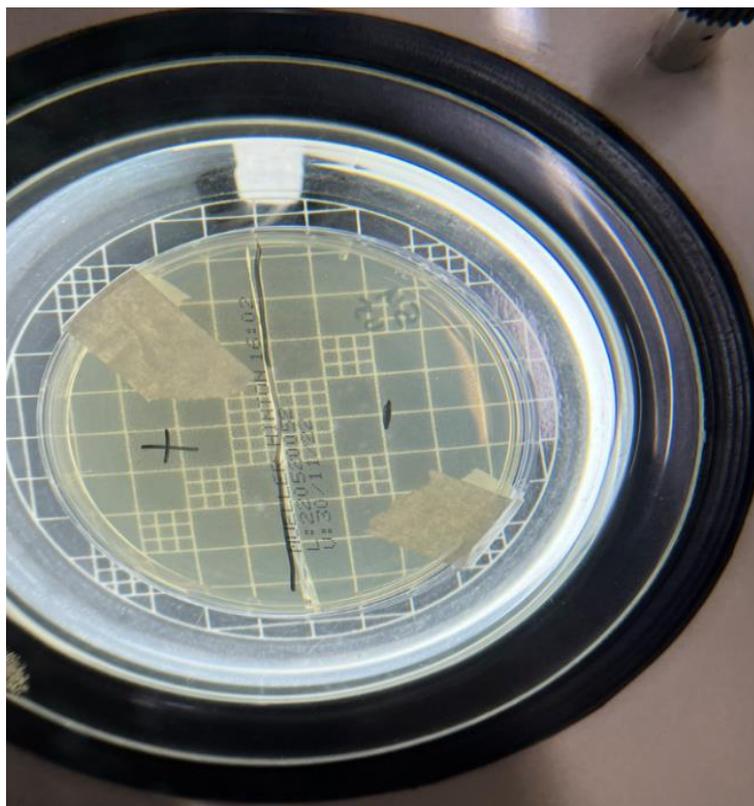


Figura 4 – Resultado da aplicação da solução de prata com 54 μ s sobre a *E.coli*

Após uma semana, fez-se um teste para confirmar os resultados obtidos na semana anterior. Os testes foram feitos da mesma forma com a diferença que, tanto a *E.coli*, quanto a solução de prata foram aplicados sobre a placa inteira e os testes foram realizados em duplicata. Após 48 horas na estufa, as placas foram avaliadas, confirmando os resultados da semana anterior. Na placa 1 (aplicado só a *E.coli* – figura 5); 4 (aplicado a *E.coli* + NPsAg – 24 μ s na placa inteira - figura 6), verificamos que houve um crescimento de colônias.

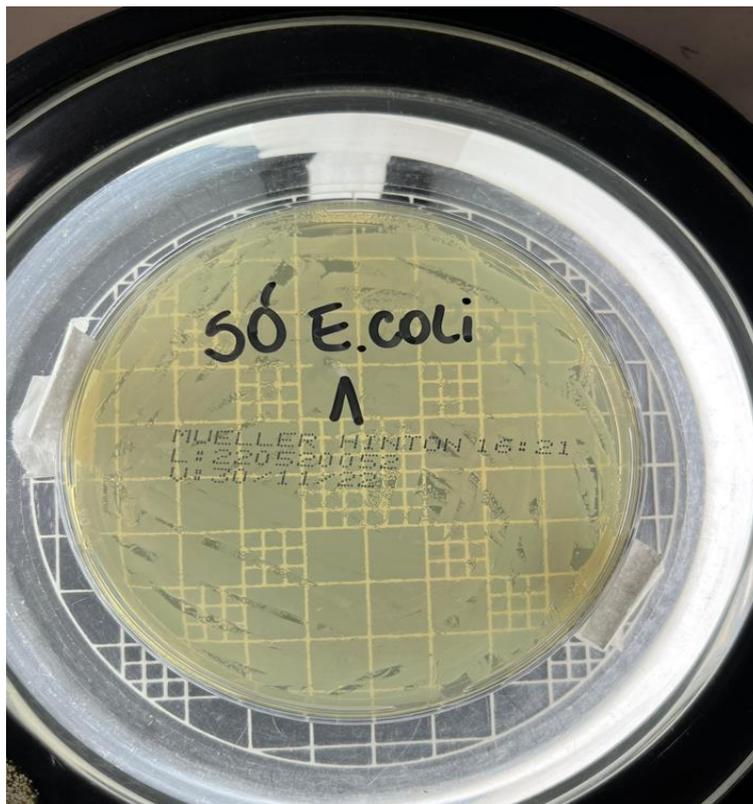


Figura 5 – Placa 1: Crescimento da *E.coli*

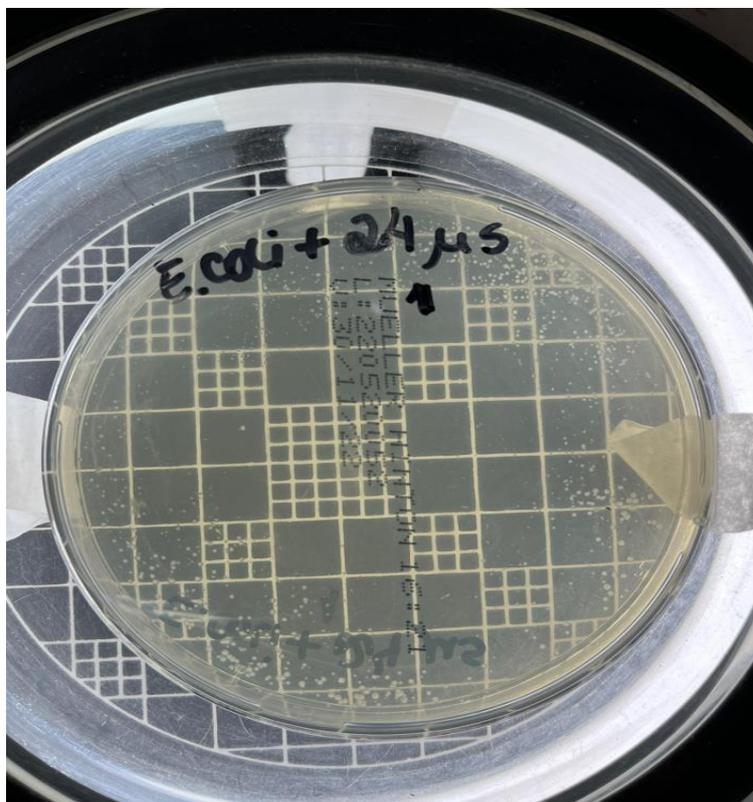


Figura 6 – Placa 4: Crescimento de colônias com a solução de 24 μ s

Na placa 2 (aplicado só as NPsAg – 24 μ s - figura 7); 3 (aplicado só as NPsAg – 54 μ s - figura 8); 5 (aplicado a *E.coli* + NPsAg – 54 μ s na placa inteira - figura 9), não houve nenhum crescimento, verificando que, com uma solução de prata nanoparticulada com uma concentração maior, é possível obter inibição total.

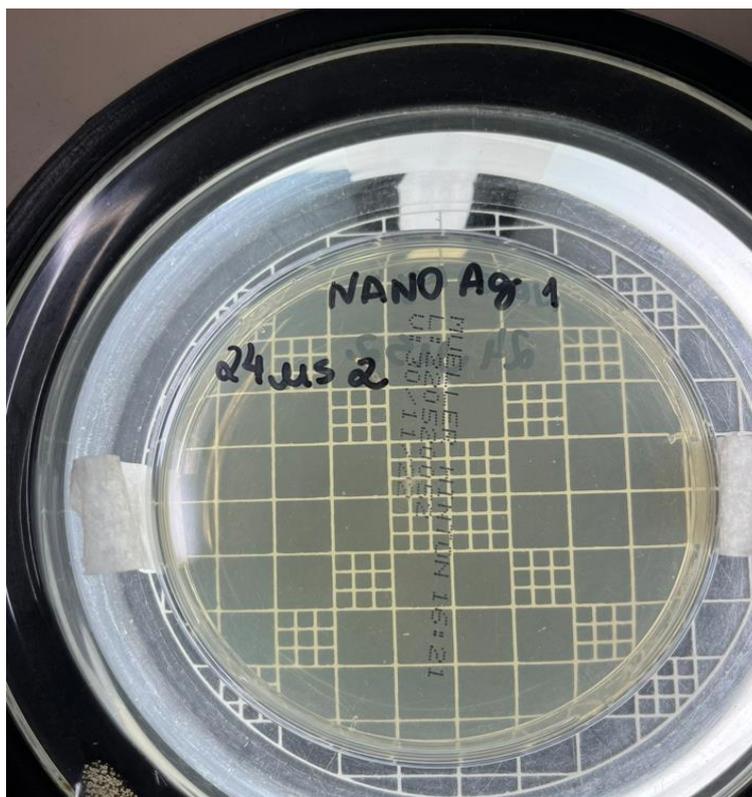


Figura 7 – Placa 2: Aplicação da solução de prata com 24 μ s

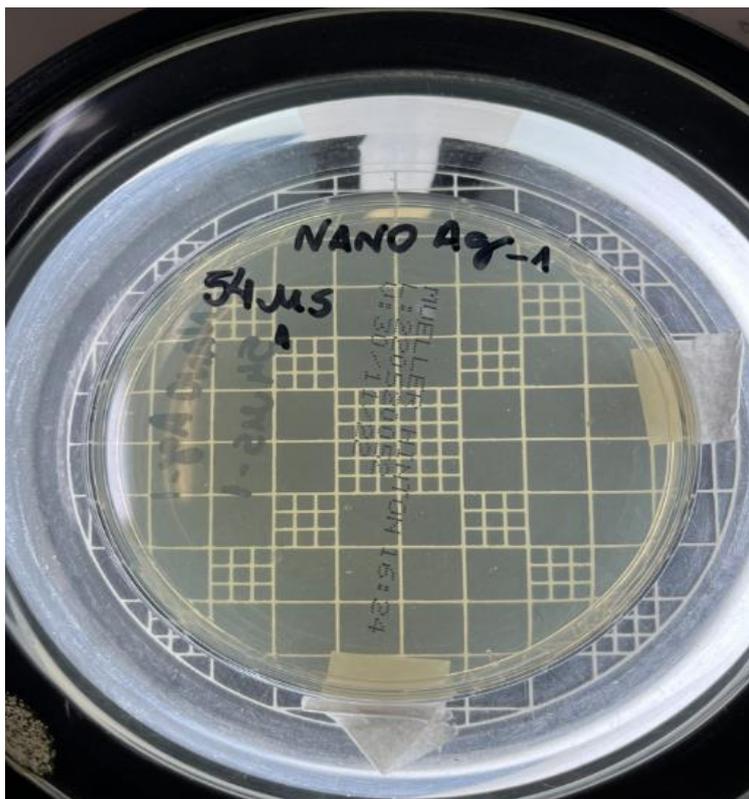


Figura 8 – Placa 3: Aplicação da solução de prata com 54 μ s

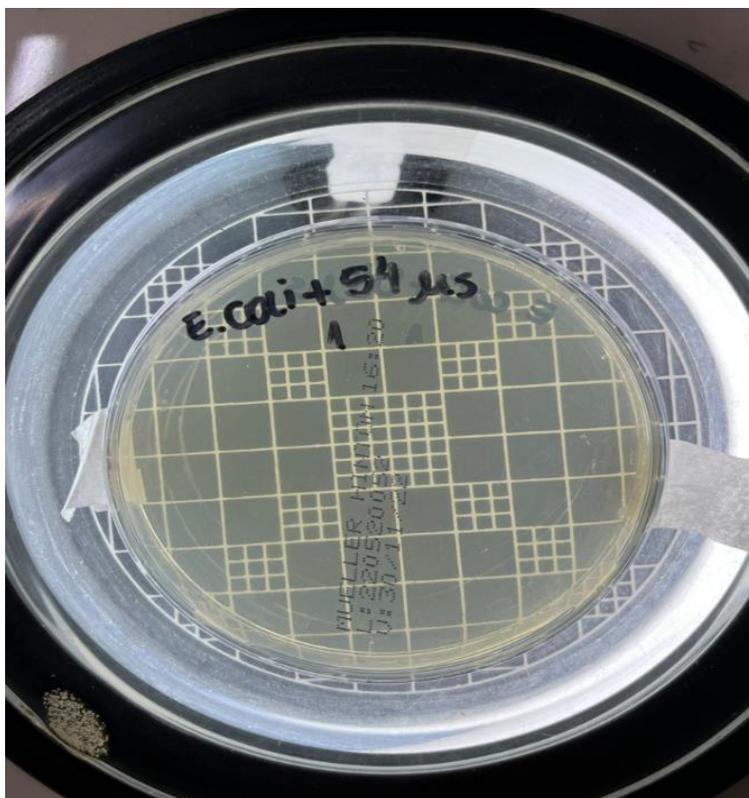


Figura 9 – Placa 5: 100% de inibição com a solução de 54 μ s

CONCLUSÃO

Em relação aos objetivos propostos, durante o desenvolvimento do trabalho eles foram alcançados com êxito. Baseados nos resultados obtidos acerca da avaliação das atividades antimicrobianas das soluções de prata nanoparticulada, concluiu-se que, através do método de semeadura em superfície, utilizando uma solução de prata com condutividade de 54 μs aplicada sobre a *Escherichia coli*, obteve-se inibição total. Verificando que os íons de prata e nanopartículas de prata têm efeitos inibitório e letal sobre espécies bacterianas como a *Escherichia coli*. Testes futuros serão realizados para mostrar o efeito de inibição das nanopartículas de prata frente a outros tipos de bactérias.

Com isso, foi possível perceber que a eficiência das nanopartículas de prata está diretamente ligada com a concentração utilizada. Mostrando que, quanto maior a concentração das nanopartículas de prata, maior é a diminuição do crescimento bacteriano, respeitando as concentrações usadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ANJUM, N.A., GILL, S.S., DUARTE, A.C *et al.* *Silver nanoparticles in soil-plant systems*. J Nanopart Res 15, 1896 (2013).

BASTOS, R. *Nanotecnologia: Uma revolução no desenvolvimento de novos produtos*. Monografia – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2006.

BOSELT, I.; WILKE, T e WAITZ, T.; *School Experiments on the Biototoxicity of Metal and Metal Oxide Nanoparticles*. Disponível em:<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/4882/1/CM_COEAL_2015_2_07.pdf> Acesso em 19 ago. 2022

COURA, F. M.; LAGE, A. P.; HEINEMANN, M. B. *Patotipos de Escherichia coli causadores de diarreia em bezerros: uma atualização*. Pesq. Vest. Bras. v.34, n.9, p.811-818 (2014).

DAMM, C.; MÜNSTEDT, H.; RÖSCH, A. – *The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano and microcomposites*. In: Material Chemistry and Physics, v. 108, n. 1, p. 64-66 (2008).

DOYLE M. P, ZHAO T MENG J, ZHAO, S (1997) *Escherichia coli O157:H7*. Food Microbiology – *Fundamentals and Frontiers. Microbiological Specifications of Food Pathogens*. Washington: A S M Press, 337-352.

DURAN, N.; MARCATO, P. D.; *Potential Use of Silver Nanoparticles on Pathogenic Bacteria, their Toxicity and possible Mechanisms of Action*. Universidade Estadual de Campinas. v. 21, n. 6, p. 949-959 (2010).

ELICHIGUERRA, J. L.; BURT, J.L.; MORONES, J. R.; CAMACHO-BRAGADO, A.; LARA, H. H.; YACAMAN, M. J. *Interaction of silver nanoparticles with HIV-I. J nanobiotechnology*. v. 29, p. 144-148 (2002).

FARMACOPÉIA BRASILEIRA 2010. 5 ED.

FENG, Q. L.; WU, J.; CHEN, G. Q.; CUI, F. Z.; KIM, T. N.; KIM, J. O. – *A mechanistic study of the antibacterial effect silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus*. In: Journal of Biomedical Materials Research, v. 52, p. 662-668 (2000).

FERREIRA, A. J. P.; KNOBL, T. **Enfermidades bacterianas**. In: JÚNIOR BERCHIERI, A.; SILVA, NEPOMUCENO, E.; DI FÁBIO, J.; SESTI, L.; ZUANAZE, M A. F. *Doenças das Aves*. Campinas: Facta. Cap. 4, p. 457-474 (2009).

GOGOI, S. K.; GOPINATH, P.; PAUL, A.; RAMESH, A.; GHOSH, S. S.; CHATTOPADHYAY, A. *Green fluorescent protein-expressing Escherichia coli as a model system for investigating the antimicrobial activities of silver nanoparticles*. Lagmuir. v. 22, p. 9322-8 (2006).

MOHAMMAD J. HAJIPOUR, KATHARINA M. FROMM, ALI AKBAR ASHKARRAN, DORLETA JIMENEZ DE ABERASTURI, IDOIA RUIZ DE LARRAMENDI, TEOFILO ROJO, VAHID SERPOOSHAN, WOLFGANG J. PARAK, MORTEZA MAHMOUDI, **Antibacterial properties of nanoparticles, Trends in Biotechnology**, Volume 30, Issue 10, 2012.

LAGARON, J. M.; LOPEZ, R. A.; OCIO, M. J.; - *Antimicrobial Polymers*. – Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons (2011).

LARA, H. H.; GARZA – TREVIÑO E. N.; IXTEPAN – TURRENTL.; e SINGH D. K.; *Silver nanoparticles are broad-spectrum bactericidal and virucidal compounds. Journal of Nanobiotechnology*, v. 9, n. 30, p. 1-8 (2011).

LOK, C. N.; HO, C. M.; CHEN, R.; HE, Q. Y.; YU, W. Y.; SUN, H.; TAM, P. K. H.; CHIU, J. F.; CHE, C. M. *Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles*. J Proteome re v. 5, n.4, p.916-924 (2006).

MARCONE, G.P. *Avaliação da ecotoxicidade de nanopartículas de dióxido de titânio e prata*. UNICAMP: Campinas. 208 p. Tese de Doutorado em Química (2011).

MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, L.; KOURI, J. B.; RAMIREZ, J. T., e YACAMAN, M.; *The Bacterial effect of silver nanoparticles*. v. 16, p. 2346 – 2353 (2005).

NORDBERG, B.A.F.M.; FRIBERG, L. *Handbook on the toxicology of metals*. 3rd. ed. San Diego: Elsevier (2007).

PANACEK A.; KVITEK L.; PRUCEK R.; KOLAR M.; VECERONA R.; N. PIZUROVA N.; SHARMA V.K.; NEVECNA T.; ZBORIL R.; - *Silver colloid nanoparticles; Synthesis, characterization, and their antibacterial activity*-, J. Phys. Chem. B 110 (2006).

PORTO, K.B. *Ação Antimicrobiana de Nanopartícula de Prata sobre Patógenos*. Universidade São Francisco, Bragança Paulista, 2012.

OLIVEIRA, W. F.; CARDOSO, W. M.; MARQUES, L. R.; SALLES, R. P.; C.; AGUIAR FILHO, J. B.; TEIXEIRA, R. S. C.; LIMA, A. C. P. *Utilização de diferentes meios de cultura para isolamento de enterobactérias em amostras fecais de frango de corte procedentes de exportação industriais do Estado do Ceará, Brasil*. Revista portuguesa de ciências veterinárias, Lisboa, v.99, n.552, p.211-214 (2004).

QUINN, P. J.; MARKEY, B. K.; CARTER, M. R., DONNELLY, W. J.; LEONARD, F. C. *Microbiologia Veterinária e Doenças Infecciosas*. 1ª ed. Porto Alegre: editora Artmed 512p (2005).

QUINA, F. H. *Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos*. Quim. Nova, Vol. 27, n. 6, p.1028-1029 (2004).

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A.; - *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*. – Biotechnology Advances, v. 27, n. 1, p. 76-83 (2009).

RAND, R. B.; PSEUMANS, P.; FORREST, S. R.; - *Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters*. – J, Appl. Phys, v. 96, p. 7519-7526 (2004).

SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; e LIN, Y. *Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities*. Chemistry Department, Florida Institute of Technology, 150 West University Boulevard, Melbourne, Florida 32901, USA, v. 154, p. 83-96 (2008).

SOLOMON, S.D.; BAHADORY, M.; JEYARAJASINGAM, A.V.; RUTKOWSY, S.A.; BORITZ, C. *Synthesis and study of silver nanoparticles*. Journal of Chemical Education, v.84, p. 322-325 (2007).

VIEIRA, D. A. P. *Microbiologia Aplicada*/Darlene Ana de Paula Vieira, Nayara Cláudia de Assunção Queiroz Fernandes. - -Inhumas: IFG; Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 90p (2012).

XU, X. H.; BROWNLOW, W. J.; KYRIACOU, S. V.; WAN, Q.; VIOLA, J.J. *Real-time probing of membrane transport in living microbial cells using single nanoparticle optics and living cell imaging*. Biochemistry. v. 42, n.32, p. 10300-13 (2004).

ZARBIN, A. J. G. *Química de (nano) materiais*. Quim. Nova, v. 30, p. 1469-1479 (2007).

HANG, Y.; PENG, H.; ZHOU, Y.; YAN, D. *Facile preparation of highly antimicrobial colloid Ag or Au nanoparticles*. J Colloid interface Sci, v. 325, n.2, p.371-376 (2008).

ESTUDO DE CASO SOBRE ÓLEOS ESSENCIAIS: EXTRAÇÃO E UTILIZAÇÃO NA AROMATERAPIA

Ester Maryele Bianchi Forti (Centro Universitário Padre Anchieta)
Rúbia Mayumi Alves do Amaral de Souza (Centro Universitário Padre Anchieta)
Victor Luna Pereira Morette (Centro Universitário Padre Anchieta)
Vanderlei Inácio de Paula (Centro Universitário Padre Anchieta)
Claudemar José Trevizam (Centro Universitário Padre Anchieta)
Antônio Cesar Teixeira de Toledo (Centro Universitário Padre Anchieta)

RESUMO

A aromaterapia é uma técnica de milhares de anos que consiste na utilização de óleos essenciais para a saúde e bem-estar de quem a utiliza. Existem ao todo, mais de 3000 tipos de óleos essenciais dos quais apenas 300 são extraídos e comercializados pelas indústrias. Os métodos de extração existentes são: destilação por arraste a vapor, hidrodestilação, extração por fluido supercrítico, enfleurage, extração por solventes e prensagem. Cada planta e parte de planta possui suas especificidades no quesito extração e por isso é sempre analisado o melhor método a fim de extrair, preservar a composição e principais características da substância oleosa. O rendimento de extração e composição de óleos essenciais possui direta ligação com o tempo e temperatura durante o processo, já que eles interferem no produto final. O óleo essencial de Lavanda (*Lavandula angustifolia*) é um dos mais utilizados e conhecidos no mundo da aromaterapia devido a seus dois principais compostos Linalol e Acetato de linalila que causam atividades analgésicas, anti-inflamatórias, ansiolíticas, antidepressivas, etc. A utilização do óleo pode ser feita através de diversos métodos, tais como, aplicação direta, pele, cabelo, banho, inalação, entre outros.

Palavras-chave: aromaterapia; destilação por arraste a vapor; extração de óleos essenciais; lavanda.

ABSTRACT

Aromatherapy is a technique of thousands of years that consists in the usage of essential oils for health and wellbeing of those who use it. There are more than 3000 types of essential oils from which only 300 are extracted and sold by the industries. The existing extraction methods are: steam distillation, hydrodistillation, extraction by supercritical fluid, enfleurage, extraction by solvents and pressing. Each plant and part of the plant has its specificities related to extraction and due to that it is always analyzed the best method to extract, preserve the composition and main characteristics of the oily substance. The extraction yield and composition of the essential oils have a direct relation with the time and temperature during the process, as both interfere in the finished good. The Lavender essential oil (*Lavandula angustifolia*) is one of the most used and known in the aromatherapy world due to its two main components Linalool and Linalool acetate that cause anesthetic activities, anti-inflammatory, anxiolytic, antidepressant, etc. The oil usage can be done through several methods, such as, direct application, skin, hair, bath, inhalation, among others.

Keywords: aromatherapy ; essential oil extraction; lavender; steam distillation.

1. INTRODUÇÃO

Um fóssil humano de cerca de 6000 anos foi encontrado no Iraque juntamente com algumas vasilhas contendo pólen de flores de plantas medicinais nativas e uma prescrição de cura da mesma época que contém mais de 8000 receitas envolvendo plantas medicinais e seus aromas, o que mostra que a aromaterapia é uma técnica bastante antiga (KELLER, 1989). “Para os egípcios, a cura pelos aromas e essências era, a seu ver, o método mais eficaz, porque eles acreditavam que os cheiros eram uma especial provisão dos deuses, destinada aos homens” (KELLER, 1989, p. 16).

Os óleos essenciais são substâncias provenientes da natureza e uma grande parcela das plantas os contêm. Eles são obtidos a partir de diferentes partes das plantas, como: planta inteira, folha, flor, raiz, resina e casca (KELLER, 1989). A composição de tais óleos é basicamente “de mono e sesquiterpenos e de fenilpropanóides, metabólitos que conferem suas características organolépticas” (BIZZO et al., 2009, p. 588).

Os métodos mais comuns para a extração dos óleos essenciais são: hidrodestilação, destilação por arraste a vapor, prensagem, enfleurage, extração por solventes e emprego de fluidos supercríticos (AZAMBUJA, [entre 2012 e 2019]).

Alguns dos óleos mais utilizados e conhecidos são: Alecrim, Lavanda, Mirra, Sálvia, Laranja, Jasmim, Hortelã, Camomila, Bergamota, entre outros. A forma mais comum de utilização é por inalação direta, que consiste em aplicar a essência escolhida em uma parte do corpo ou superfície e inalá-lo. Outras formas muito comuns são: banhos quentes, compressas, massagens, ingestão, entre outros (KELLER, 1989).

Ao longo deste artigo será possível encontrar os processos de extração de óleos essenciais e em quais tipos de plantas eles são utilizados. Além disso, são apresentados os principais óleos, seus benefícios e utilizações na área da aromaterapia.

Através da parte experimental de extração por destilação por arraste a vapor, é possível entender a relação entre o tempo de processo extrativo com a composição e rendimento do produto. Ademais, é também encontrada a importância dos cálculos matemáticos preditivos de rendimento a fim de encontrar o melhor tempo de extração evitando inúmeros testes reais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os óleos essenciais estão presentes nas plantas na forma de micropartículas, quando quebradas, liberam o aroma que tem como intuito inibir a ação dos predadores, atrair insetos polinizadores, etc. Para que tais substâncias sejam extraídas e, portanto, comercializadas, há diferentes métodos de extração a depender da planta em questão e de onde o óleo está armazenado (SANTOS *et al*, 2004).

2.1 Prensagem

No caso de frutos cítricos, tais como a laranja, limão, tangerina, o método de extração utilizado é o de prensagem. As empresas produtoras de suco prensam a fruta inteira e obtêm o suco como produto e o óleo essencial como subproduto do processo. A fim de efetuar a separação da substância oleosa do produto final, há então a adição de jatos d'água com conseqüente formação de uma emulsão composta de 1 a 3% de óleo essencial, detritos e fragmentos sólidos que são removidos pela passagem desse fluido em um ciclone. Após a remoção da carga sólida, o fluido segue para a etapa de clarificação onde são obtidas três diferentes fases de óleos essenciais: fase leve (rica em óleo), fase intermediária (rica em água) e fase pesada (rica em sólidos insolúveis). A fase leve que é rica em óleo é então concentrada através do processo de centrifugação e decantada antes da extração do produto final (KUZHEY, 2021).

2.2 Enfleurage

Para a extração de óleos essenciais de matérias-primas mais delicadas como pétalas de flores, são colocadas as pétalas em contato com gordura vegetal ou animal inodora em placas de vidro. Devido à enorme capacidade de absorção de compostos voláteis, a gordura funciona como uma espécie de esponja e consegue-se obter o óleo essencial das flores. Após 24 horas, as pétalas são substituídas e o processo se repete por algumas semanas até que a gordura fique com uma aparência cremosa. Em seguida, ela é tratada com álcool e destilada a baixa temperatura, obtendo-se o óleo essencial (AZAMBUJA, [entre 2012 e 2019]).

2.3 Extração por solventes

Neste método a extração do óleo essencial ocorre através da utilização de solventes como n-hexano, ciclo-hexano, benzeno e tolueno . O solvente orgânico é colocado em contato com a matéria-prima vegetal por tempo suficiente para que os constituintes solúveis da planta sejam diluídos. Feito isso, o solvente então, por possuir baixo ponto de ebulição, é evaporado a temperaturas não muito elevadas, o que é extremamente benéfico aos óleos essenciais, já que evita a degradação e perda de compostos ativos presentes na planta. Infelizmente, os solventes acabam por extrair juntamente com o óleo, ceras e pigmentos da matéria-prima, os quais são considerados contaminantes (SILVEIRA *et al*, 2012).

2.4 Fluidos supercríticos

Devido ao seu alto custo e periculosidade, esse método de extração ainda se encontra em sua maioria em escala laboratorial, já que é aplicado um fluido - geralmente CO₂ devido a sua não toxicidade, não inflamabilidade, baixo custo e ser inodoro - em estado supercrítico, ou seja, a temperaturas e pressão acima dos valores críticos. A fim de ter essas condições no gás, é necessário o emprego de pressão à 200 atm e 33°C, o que faz com que esse fluido se torne um solvente de baixa viscosidade e alta densidade, possibilitando sua utilização nos processos de extração de solutos a partir de matrizes sólidas (SILVEIRA *et al*, 2012).

A matéria orgânica é posicionada em um cilindro com ambas as extremidades permeáveis por onde o fluido supercrítico entra na parte inferior, passando pela biomassa e carregando consigo o óleo essencial extraído. Após o equilíbrio de pressão da substância e ambiente, o gás carbônico volta ao estado gasoso e o produto que resta ao final do processo é somente o óleo essencial (SILVEIRA *et al*, 2012).

2.5 Destilação por arraste a vapor e hidrodestilação

Tanto a hidrodestilação como a destilação por arraste a vapor possuem o mesmo princípio, onde o vapor advindo da água passa pela planta carregando consigo o óleo essencial. O que difere ambos os processos consiste apenas no posicionamento da matéria-prima dentro do destilador, ou seja, na hidrodestilação a planta se encontra submersa e na destilação por arraste a vapor, há o aquecimento da água e a passagem do fluido sob a planta. O vapor contido no topo do destilador é uma mistura de água e óleo e é então encaminhado a um condensador envolto de serpentinas onde ocorre o seu resfriamento e condensação. Como ambos os

componentes são imiscíveis, há a formação de duas fases líquidas, o que possibilita a sua separação pelo processo de decantação (SILVEIRA *et al*, 2012).

2.6 Benefícios

Dentre os óleos essenciais utilizados pelo mundo, o óleo essencial de lavanda (*Lavandula angustifolia*) está entre os mais utilizados. Esta espécie pertence ao gênero *Lavandula*, um importante membro da família *Lamiaceae* (ALVES, 2018).

A lavanda é cultivada principalmente no Sul da Europa para fins industriais e é encontrada como arbustos de aproximadamente 60 cm de altura, e suas flores são de coloração azul. Este óleo essencial é extraído através de flores frescas ou secas da planta (ALVES, 2018).

O óleo essencial de lavanda possui dois compostos principais, Linalol e Acetato de linalila, estruturas conforme a Figura 1. Devido a sua composição, este óleo causa atividades analgésicas, anti-inflamatórias, ansiolíticas, antidepressivas, entre outras. Devido a estas atividades, muitos estudos vêm sendo realizados para a utilização deste óleo essencial para uso fitoterápico (ALVES, 2018).

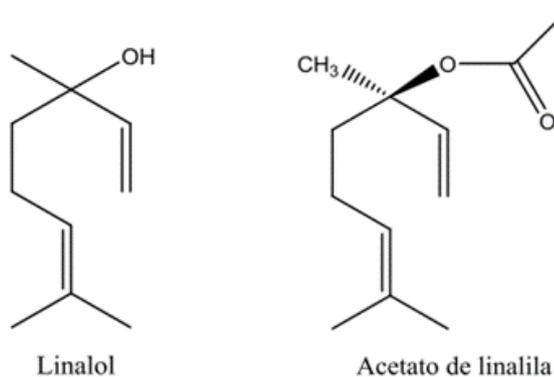


Figura 1 – Estrutura molecular do Linalol e Acetato de linalila.

Fonte: ALVES (2018).

3. MATERIAL E MÉTODOS

De acordo com o objetivo deste trabalho, a execução de um “review” bibliográfico de literaturas já existentes sobre a aromaterapia e os métodos de extração de óleos essenciais, foram utilizados materiais científicos como dissertações de mestrado e teses de doutorado, trabalhos de conclusão de curso, artigos publicados em revistas científicas, entre outros.

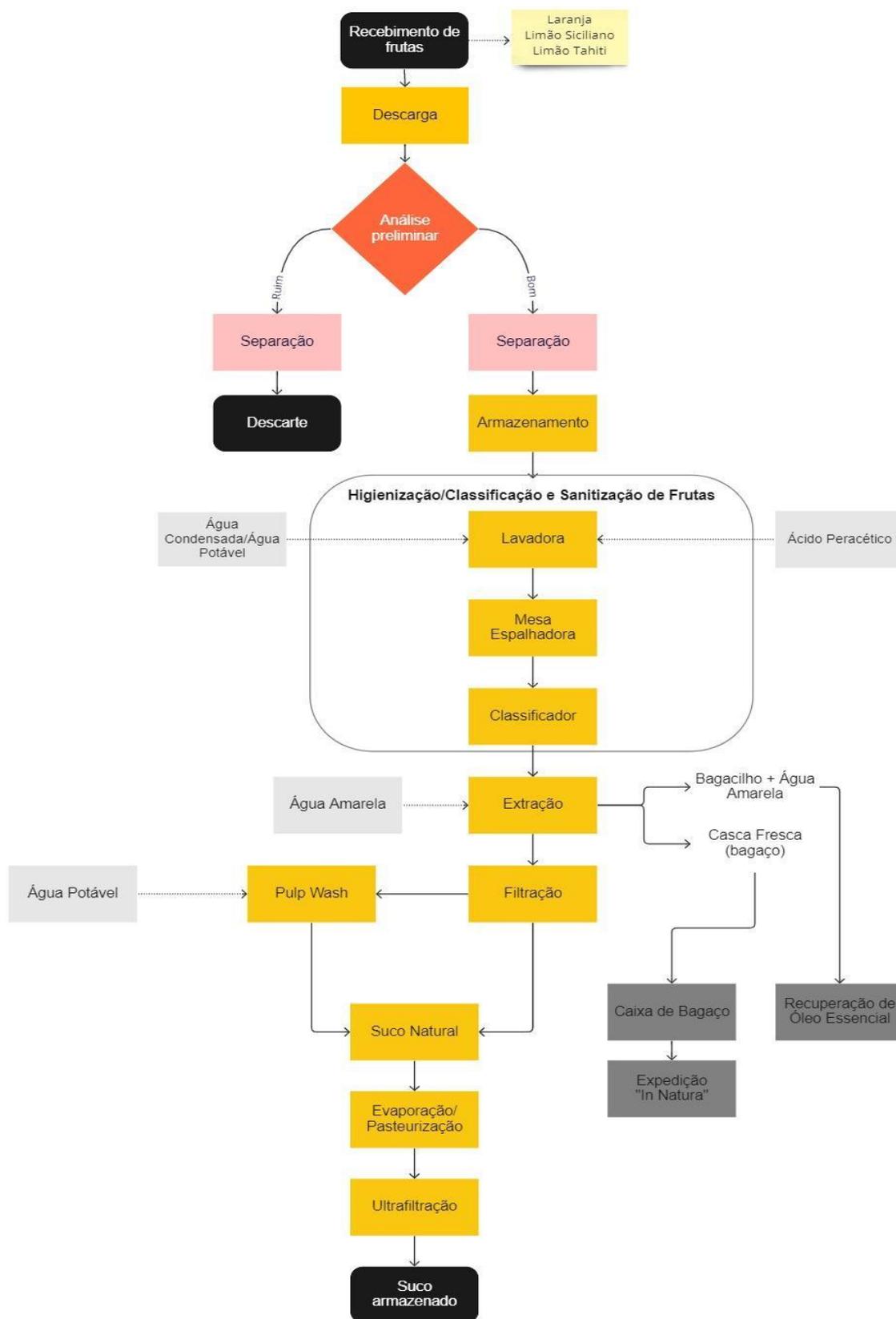
Além da realização de um levantamento bibliográfico, um de nossos integrantes trabalha em uma empresa de cosméticos e como utilizam de perfumes para seus produtos, foi possível entrar em contato com duas das principais casas perfumistas utilizadas pela companhia.

Após o contato com essas empresas, foram compartilhados conosco os fluxogramas de processo de produção do suco e em paralelo do óleo essencial que é fornecido às casas perfumistas.

Os fluxogramas trouxeram uma informação mais detalhada e real do processo de extração por prensagem, ou seja, trouxeram mais detalhes e especificidades, algo que não foi possível encontrarmos em nossas pesquisas bibliográficas, já que trazem apenas uma visão geral e ideal.

Outro ponto importante que deve ser ressaltado é que além do compartilhamento de informações através do fluxograma de processos, nos foi enviada também uma explicação técnica sobre as emulsões formadas após a injeção de jatos d'água na mistura de suco e óleo, bem como a separação de ambos.

A seguir é possível observar os fluxogramas similares aos que foram enviados pela empresa Citrus Juice. Por questões de confidencialidade, não pudemos compartilhar o arquivo original e, portanto, efetuamos uma releitura.



miro

Figura 2 - Processo de extração de suco.

Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

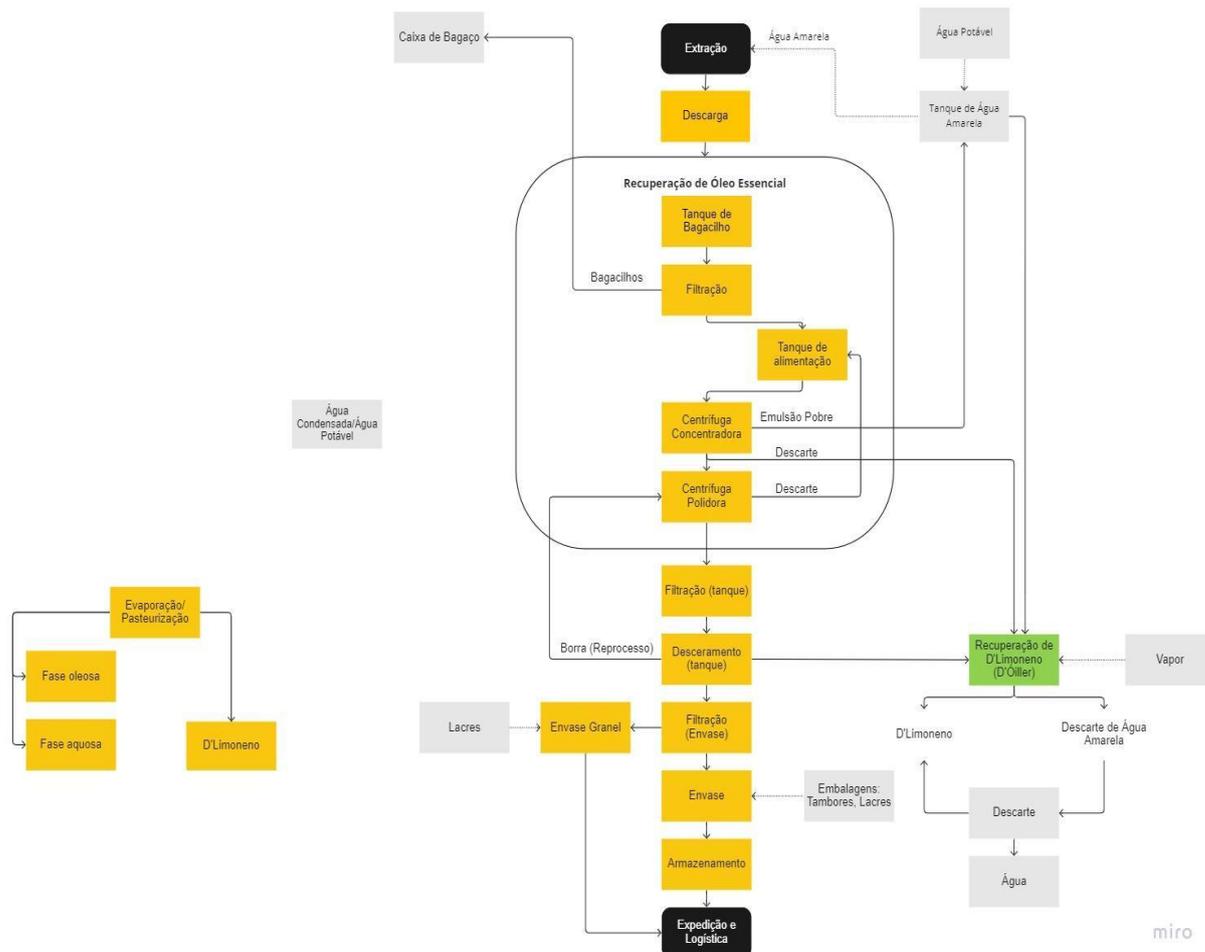


Figura 3 - Processo de extração de óleo essencial.

Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

Um dos trabalhos que nos baseamos é o da Steffens(2010) que em sua dissertação de mestrado efetuou experimentos de extração de óleo essencial de citronela e alecrim tanto em escala laboratorial como industrial a fim de identificar a composição e rendimento em função do tempo de extração.

Outra dissertação de mestrado que também foi possível basearmos este trabalho foi do Sartor(2009), que trouxe a modelagem matemática inserida no processo de extração de óleo essencial de alecrim e citronela. Em seus cálculos trouxe a previsão de rendimento extrativo e conseguiu prová-los através dos experimentos realizados por ele.

Também, através de um artigo publicado em uma revista científica norte-americana, tivemos exemplos reais de alguns testes em laboratório do processo extrativo de óleo essencial de lavanda em tempos diferentes a fim de determinar o rendimento e composição do óleo extraído em diferentes intervalos de tempo.

Ao utilizarmos tais materiais foi possível termos uma base para o desenvolvimento do presente trabalho e discutirmos sobre os diferentes métodos aplicados e as concentrações e rendimentos obtidos experimentalmente.

A seguir também são encontradas duas tabelas que obtivemos para entendimento de utilização do óleo essencial extraído bem como os benefícios trazidos por alguns deles.

Tabela 1 - Tipos de utilização de óleos essenciais.

Tipo de utilização	Utilização
Aromatização do ambiente ⁶	1 gota por metro; 10 mL aplicados em um pano e passar pelo ambiente; Uso de 4 a 6 gotas no difusor.
Compressa ⁶	Uso de 2 a 3 gotas na compressa antes de aplicá-la no local lesionado.
Uso tópico ¹¹	Aplicação direta na pele a fim de obter resultados mais rapidamente; Diluição em óleo vegetal a fim de reduzir o risco de irritação na pele quando realizada a massagem.
Inalação ⁶	Uso de 4 a 6 gotas no difusor; Aplicação na mão e posterior inalação; Uso de algumas gotas em água quente e inalação do vapor.
Sanitização ⁶	Aplicação sobre ferimentos a fim de sanitizar.
Cabelo ⁶	Uso de 10 gotas por 100 mL de xampu.
Banho ⁶	Aplicação de 3 gotas no box para inalação com o calor e vapor gerado durante o banho; Aplicação de 10 gotas sobre a água da banheira para correta absorção da pele e inalação do vapor.
Pele ⁶	Diluição de 35 gotas por 100 mL de óleo vegetal e posterior aplicação na pele.
Ingestão ⁶	Ingestão de óleos essenciais em alimentos, mas deve-se verificar junto ao médico.

Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

Tabela 2 - Benefícios dos principais óleos essenciais

Óleo essencial	Analgésico, refrescante	Antisséptico	Anti-Inflamatório	Cicatrizante	Estimulante de circulação periférica	Tônico
Alecrim	x	x	x		x	x
Camomila	x	x	x	x		x
Canela	x	x				x
Eucalipto Globulus	x	x				
Erva-doce	x	x				
Hortelã	x	x	x		x	
Lavanda		x		x	x	x
Laranja		x				
Limão		x	x			
Melaleuca	x	x	x	x		x
Menta	x	x				
Rosa Vermelha		x			x	x

Fonte: <https://www.ecycle.com.br/o-que-sao-oleos-essenciais/>

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através dos experimentos mencionados neste capítulo, foi possível constatar a influência do tempo no rendimento e composição do óleo essencial. Apesar de todos trazerem o mesmo método, destilação por arraste a vapor, cada planta possui um rendimento na obtenção de óleo essencial.

Em sua dissertação de mestrado, Steffens (2010) teve o intuito de realizar experimentos laboratoriais e industriais de extração de óleos essenciais de citronela e alecrim e determinar a influência do tempo na composição e rendimento do produto final. Através de seus testes realizados no laboratório da universidade em que cursou o seu mestrado e em uma empresa parceira, foi possível determinar a composição e os principais componentes presentes no óleo essencial extraído.

Em seu experimento laboratorial, Steffens (2010) utilizou de uma caldeira de 5 L com uma resistência elétrica acoplada e um vaso extrator de 4 L de volume. Para a etapa de condensação e separação das fases líquidas, foi utilizado um Clevenger e o fluido de refrigeração utilizado foi água em temperatura ambiente sem reciclo.

Na extração do óleo essencial de citronela em laboratório, Steffens (2010) adicionou 300 g da matéria orgânica no vaso extrator. O processo todo levou cerca de 45 minutos e obteve-se 2,5 mL de óleo essencial. Já na extração de óleo de alecrim, foram adicionados 302,85 g da planta no vaso extrator. O processo também durou 45 minutos e obteve-se 1,4 mL de óleo essencial.



Figura 4 - Unidade de arraste a vapor em escala laboratorial.

Fonte: STEFFENS (2010).

Por conta do tempo curto e a variação de composição ser praticamente insignificante, foi definido por Steffens (2010) que não fossem coletadas amostras periódicas e foram apenas coletadas ao fim do processo e analisadas no cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massa.

Os rendimentos médios para as extrações do óleo essencial de citronela e alecrim, respectivamente, foram de 0,833% v/p (volume de óleo em mL por massa de planta) e 0,462% v/p. Ao analisar os compostos presentes em ambas as amostras, Steffens (2010) constatou que a maioria são monoterpenos, sesquiterpenos não oxigenados e sesquiterpenos monocíclicos.

Já no experimento realizado em escala industrial na empresa parceira, Steffens (2010) utilizou de 507 Kg de citronela e 457 Kg de alecrim, ambas "in natura" adicionadas em um extrator de capacidade de 3540 litros.

A matéria-prima poderia ser utilizada em diversas formas como moída, cortada, inteira ou a combinação de todas, mas Steffens (2010) optou por seguir com a adição das plantas inteiras e compactadas em um vaso extrator de 1,4 m de diâmetro e 2,5 m de altura.

Segundo Steffens (2010), a caldeira geradora de vapor presente na empresa é aquecida através da queima de lenha e quando gerado, o vapor possui pressão de 7 Kgf/cm², mas através da utilização de uma válvula de expansão, reduz-se para 1,2 Kgf/cm². Com essa pressão é possível a obtenção de um vapor levemente superaquecido a uma temperatura média de 120°C.

Durante o processo de extração efetuado na empresa, que durou cerca de 2 horas, Steffens (2010) coletou 10 amostras do óleo, uma a cada 10 minutos em média. O ponto de coleta foi na saída do condensador antes do vaso de separação, portanto, ainda haviam ambas as fases de água e óleo. Através dessas amostras coletadas por ela, foi possível verificar a quantidade de óleo extraído e a quantidade de água residual bem como averiguar se havia perdas por vazamento de vapor.



Figura 5 e 6 - Vasos extratores na unidade industrial.

Fonte: STEFFENS (2010).

A fim de compreender a composição de ambos os óleos obtidos, Steffens (2010) efetuou a análise cromatográfica em triplicata de cada uma das amostras em um cromatógrafo gasoso da Agilent Technologies, modelo 7890A GC system. O volume injetado foi de 5µL diluído em Hexano na proporção de 1:1 e por garantia, foi adicionado também 0,5g de sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) a fim de garantir que não tivesse água nas amostras.

Através das amostras coletadas, foi possível traçar e calcular a curva de rendimento para ambos os óleos extraídos experimentalmente. Em seu gráfico, Steffens (2010), trouxe o

rendimento de óleo extraído por quilo de planta utilizado em relação ao tempo, constatando que o tempo influencia também no processo.

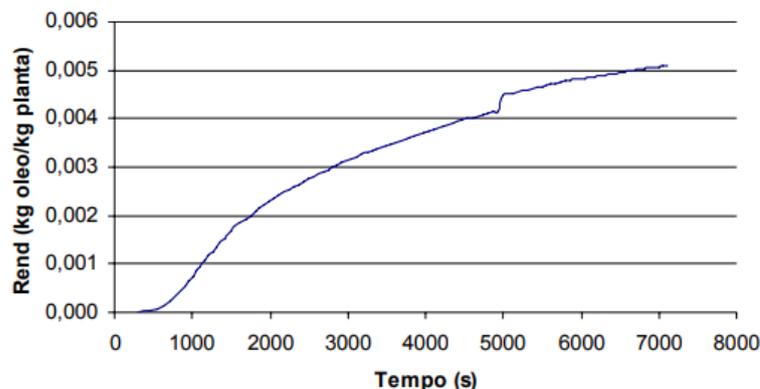


Figura 6 - Curva de extração de óleo essencial de citronela.

Fonte: STEFFENS (2010).

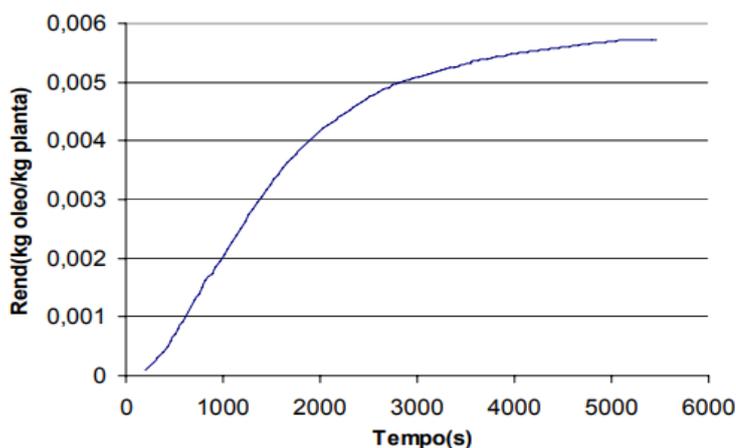


Figura 7 - Curva de extração de óleo essencial de alecrim.

Fonte: STEFFENS (2010).

Steffens (2010) foi capaz de identificar também uma variação na composição do óleo. Na primeira amostra de óleo essencial de citronela, o citronelal, componente majoritário, tinha um percentual de 42,01%, já em sua décima amostra tinha apenas 6,33%. O mesmo ocorreu para o citronelol que tinha 17,8% e ao final do processo tinha apenas 8,61%. O mesmo foi identificado no óleo essencial de alecrim, o qual em sua primeira amostra possuía 39,72% de α -pineno e na última amostra apresentou apenas 18,41%.

Sartor (2009) trouxe em sua dissertação os custos médios para uma planta extratora de óleos essenciais por arraste a vapor. Foi considerada durante o seu orçamento uma unidade industrial não automatizada contendo duas colunas destiladoras de 5 m³ cada (com capacidade de comportar 500 Kg de planta) com condensador casco e tubo e separador, sem caldeira. O

valor médio de investimento na época, 2009, era de aproximadamente R\$100.000,00 para um Destilador Linax D1000.

Assim como Steffens (2010), Sartor (2009) também efetuou o processo extrativo em escala industrial e laboratorial de óleo essencial de alecrim e citronela e coletou amostras a cada 1 minuto a fim de identificar a curva de rendimento e encontrar possíveis perdas de vapor. Em suas análises ele constatou que a perda de vapor no equipamento é menor que 1%, ou seja, não é tão significativo e é desconsiderado no balanço de massa.

Sartor (2009) apontou algo extremamente importante em sua dissertação, que é a diferença de rendimento na extração de óleos essenciais realizada em laboratório e na indústria. Devido ao não controle efetivo de vazão de vapor e as folhas pré-tratadas antes do processo em laboratório, o rendimento acaba sendo maior do que na indústria.

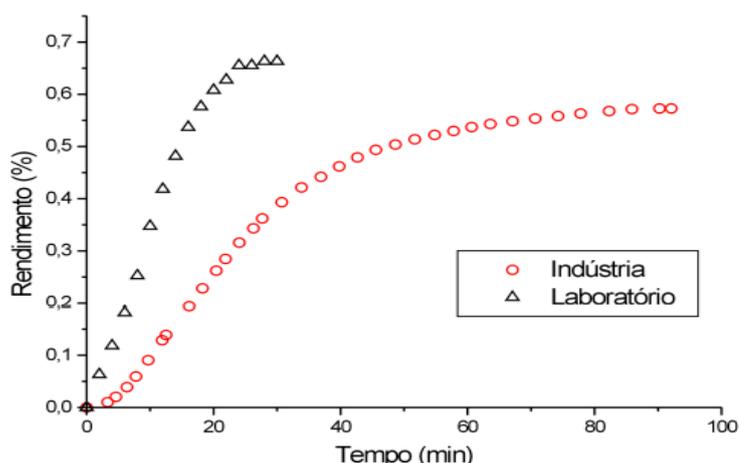


Figura 8 - Comparação entre a curva experimental em laboratório e na indústria.

Fonte: SARTOR (2009).

Além do experimento realizado por ele, Sartor (2009) também trouxe em seu trabalho a modelagem matemática inserida do planejamento de extração, ou seja, através de cálculos diferenciais presentes em algumas literaturas é possível obtermos um exemplo matemático de cálculo de rendimento e tempo de extração, a depender do método utilizado e parte da planta.

Segundo Sartor (2009), tais cálculos possuem como principal objetivo evitar uma série de testes reais até obter-se o tempo e rendimento ideal para que aquele óleo em específico seja extraído. Através desses cálculos há uma economia de tempo, matéria-prima e principalmente custos para a empresa. A única parte experimental no desenvolvimento de um processo seria o de validação de tal modelagem matemática.

Após a simulação utilizando de diferentes quantidades de matéria-prima, Sartor (2009) foi capaz de realizar o teste real de extração e comprovar seus resultados através da curva de rendimento esperada e a obtida experimentalmente. Nas figuras 9 e 10, é possível observar que a previsão matemática e o resultado experimental são bastante similares, o que ilustra a real importância do cálculo e teste a fim de determinar a precisão de tais resultados.

Sartor (2009) efetuou seus experimentos em diferentes épocas do ano, o que influencia significativamente no rendimento do processo, já que no inverno as plantas possuem menos óleo essencial em suas células quando comparados com o verão e a primavera. Tal ponto levantado por ele também deve ser considerado quando calculado o rendimento do processo.

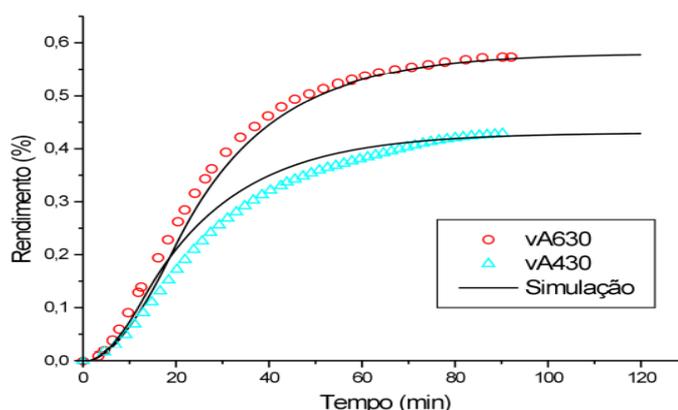


Figura 9 - Comparação entre simulação e extração de óleo essencial de alecrim.

Fonte: SARTOR (2009).

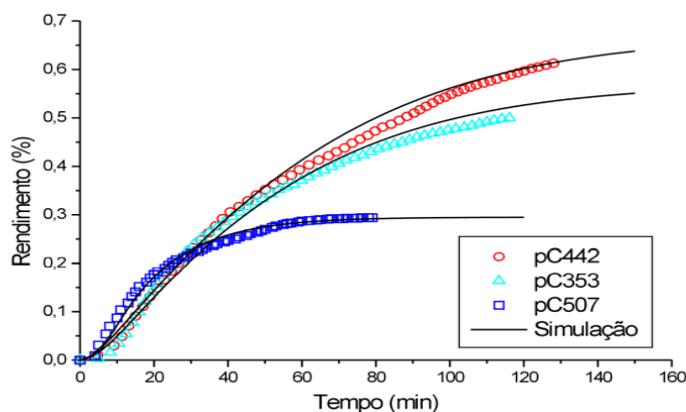


Figura 10 - Comparação entre simulação e extração de óleo essencial de citronela.

Fonte: SARTOR (2009).

Apesar de os cálculos trazerem uma predição do processo em si, não é possível prever com exatidão a quantidade de óleo presente nas plantas e que posteriormente será extraído, já que isso varia de acordo com a estação do ano, ou seja, em seus cálculos, Sartor (2009) usou de estimativas.

Em seu experimento, Zheljzakov *et al* (2012) trouxe a influência do tempo de extração no rendimento e composição do óleo essencial de lavanda. Cada teste foi realizado em triplicata a fim de obter-se uma média.

Utilizando-se de 250 g de flores secas de lavanda e unidades de destilação de 2 L cada, Zheljzakov *et al* (2012) efetuou os testes de destilação a vapor nos seguintes tempos: 1,5 min, 3 min, 3,75 min, 7,5 min, 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 180 min e 240 min.

Segundo Zheljzakov *et al* (2012), as medições de tempo de destilação apenas de fato começaram a ser medidas a partir do momento em que se obtém a primeira gota de óleo essencial, ou seja, quando de fato se iniciava a extração do mesmo até o momento estipulado, quando a fonte geradora de vapor era removida a fim de parar o processo.

Na figura 11 é possível observar a previsão matemática representada pela linha sólida e os pontos que representam os tempos de destilação para o rendimento do processo extrativo e também os principais compostos presentes no óleo essencial de lavanda.

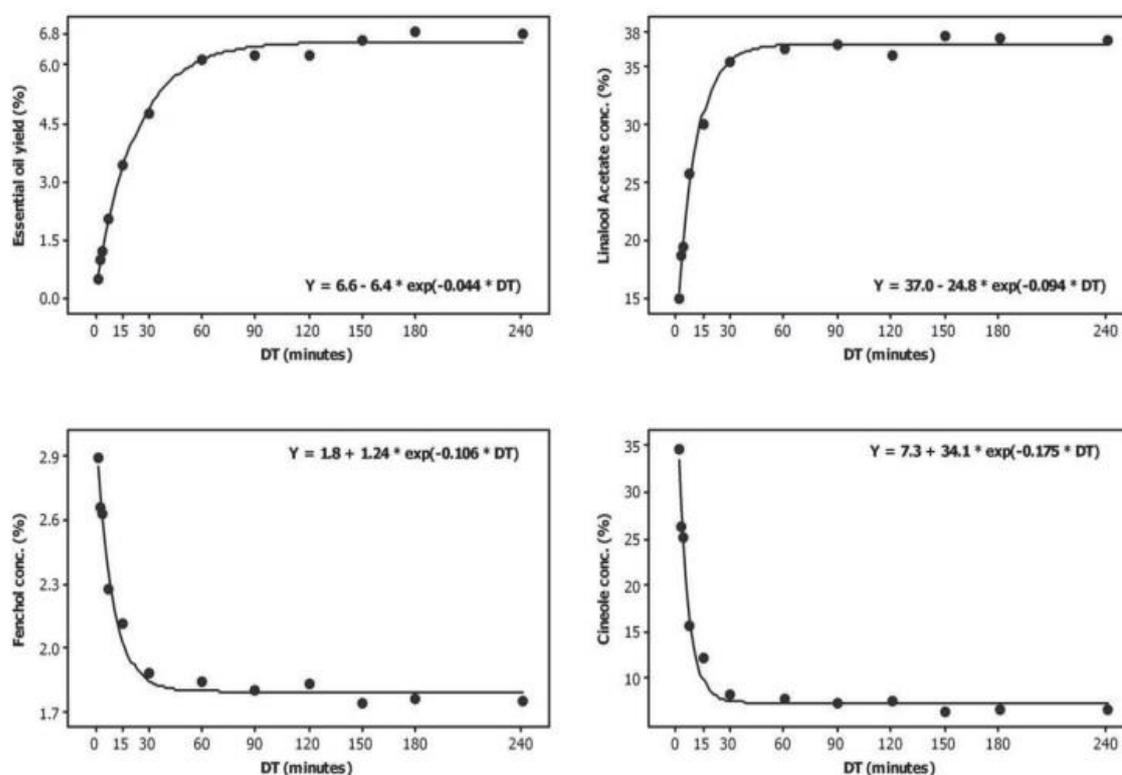


Figura 11 - Variação de rendimento e composição ao longo do tempo de destilação.

Fonte: ZHELJAZKOV *et al* (2012).

5. CONCLUSÃO

A existência de diversos óleos essenciais traz consigo a necessidade de diferentes métodos de extração a depender da planta e local em que o óleo se encontra. Além disso, deve-se também verificar a viabilidade de custos ou analisar mais em detalhes qual trará um maior retorno financeiro, seja ele a curto ou a longo prazo a depender também da produtividade esperada.

Sempre que efetuado o estudo aprofundado do óleo a ser obtido, deve ser analisado o melhor método e as temperaturas de processamento da matéria-prima a fim de não ocorrer a degradação dos principais compostos ativos presentes na planta.

Outro ponto importante é que há modelos matemáticos de cálculo de comportamento do processo extrativo de óleos essenciais ao longo do tempo, o que possibilita a previsão da curva de rendimento. Evitando excesso de testes desnecessários favorecendo maior economia à empresa.

Além dos métodos de extração, foi possível também concluirmos que tal diversidade de óleos essenciais traz uma vasta gama de utilizações, já que cada um possui uma propriedade ou uma série de propriedades, podendo ser utilizados para a saúde e principalmente ao bem-estar do consumidor.

O uso da aromaterapia tem grande influência em nossas emoções e humor, já que ao inalarmos tais moléculas, impulsos são levados até o nosso cérebro, que em consequência nos traz a sensação de bem-estar e tranquilidade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ALVES, B. **Óleo essencial de lavanda (*Lavandula Angustifolia*) no tratamento da ansiedade**. 2018. 27 f. Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de São João del-Rei. Disponível em:

<https://www.ufsj.edu.br/portal2repositorio/File/coqui/TCC/Monografia-TCC-Barbara.pdf>. Acesso em: 24 jul. 2022.

[2] AZAMBUJA, W. **Métodos de Extração de Óleos Essenciais**. Disponível em: <https://www.oleosessenciais.org/metodos-de-extracao-de-oleos-essenciais/#>. Acesso em: 19 ago. 2021.

[3] BIZZO, H. R.; REZENDE, C. M.; HOVELL, A. M. C. **Óleos essenciais no Brasil: Aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas**. *Quim. Nova*, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 588 – 594, jan. 2009. Disponível em:

http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/Vol32No3_588_04-QN09038.pdf. Acesso em: 25 jan. 2022.

- [4] KELLER, E. **Guia completo de aromaterapia**. 3. ed. São Paulo: Pensamento, 1989. 195 p.
- [5] KUZEY, C. de A. **Óleos Essenciais: Aspectos Gerais e Potencialidades**. 2021. 43 f. Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Gestão do Agronegócio) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha, Santo Ângelo. Disponível em:
<https://arandu.iffarroupilha.edu.br/bitstream/itemid/157/1/CAMILA%20TCC%207.pdf>. Acesso em: 28 jul. 2022.
- [6] ÓLEOS essenciais: **um guia completo**. Ecycle. Disponível em:
<https://www.ecycle.com.br/o-que-sao-oleos-essenciais/>. Acesso em: 25 jul. 2022.
- [7] SANTOS, A. S.; ALVES, S. M.; FIGUEIREDO, F. J. C.; ROCHA NETO, O. G. **Descrição de sistema e de métodos de extração de óleos essenciais e determinação de umidade de biomassa em laboratório**. Comunicado Técnico Embrapa Amazônia Oriental, Belém, 2004. Disponível em:
<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/402448/1/com.tec.99.pdf>. Acesso em: 06 jul. 2022.
- [8] SARTOR, R. B. **Modelagem, simulação e otimização de uma unidade industrial de extração de óleos essenciais por arraste a vapor**. 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em:
<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/21924/000737903.pdf?sequence=1>. Acesso em: 25 jul. 2022.
- [9] SILVEIRA, J. C.; BUSATO, N. V.; COSTA, A. O. S.; JUNIOR, E. F. C. **Levantamento e análise de métodos de extração de óleos essenciais**. *Enciclopédia Biosfera*, Centro Científico Conhecer, Goiânia, v.8, n.15; p. 2038 – 2052, Nov. 2012. Disponível em:
<https://www.conhecer.org.br/enciclop/2012b/ciencias%20exatas%20e%20da%20terra/levantamento%20e%20analise.pdf>. Acesso em: 28 jul. 2022.
- [10] STEFFENS, A. H. **Estudo da composição química dos óleos essenciais obtidos por destilação por arraste a vapor em escala laboratorial e industrial**. 2010. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em:
<https://repositorio.pucrs.br/dspace/bitstream/10923/3294/1/000423851-Texto%2BCompleto-0.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2022.
- [11] **USOS dos óleos essenciais**. Disponível em: <https://media.doterra.com/br-otg/pt/brochures/ebook-100-uses-essential-oils.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2022.
- [12] ZHELJAZKOV, V. D.; CANTRELL, C. L.; ASTATKIE, T.; JELIAZKOVA, E. **Distillation Time Effect on Lavender Essential Oil Yield and Composition**. *J. Oleo Sci.*, v. 62, n. 4, p. 195-199, 2013. Disponível em:
<https://www.jstage.jst.go.jp/article/jos/62/4/62_195/_pdf/-char/en>. Acesso em: 10 set. 2022.

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ETANOL COM MATERIAIS ALTERNATIVOS: UM ESTUDO DE CASO COM CASCAS DE FRUTAS COM UM OLHAR PARA A SUSTENTABILIDADE.

Jennifer Sales Ferreira (Centro Universitário Padre Anchieta)
Claudemar José Trevizam (Centro Universitário Padre Anchieta)
Flávio Gramolelli Júnior (Centro Universitário Padre Anchieta)
Anderson Paulo Floresti (Centro Universitário Padre Anchieta)
Dicesar Correa (Centro Universitário Padre Anchieta)

RESUMO

Este estudo de caso teve como propósito a análise de trabalhos de pesquisas focados nas condições ideais da fermentação alcoólica da polpa e das cascas de banana nanica ancorado ao incremento do rendimento e da produtividade do processo. Os relatos citados por Schulz, 2010 e Souza et al, 2012 mostraram um caminho promissor de geração de etanol mediante a utilização de resíduo agrícola, tendo como agente de fermentação alcoólica, a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. O processo incorporou quatro etapas constituídas pela caracterização dos resíduos in natura de polpas e cascas de banana, pré- tratamento térmico e hidrólise ácida e enzimática sobre a despolimerização dos resíduos e fermentações em frascos erlenmeyer e em biorreator de bancada com pH controlado. Com parâmetros iguais de fermentação durante os testes de bancada, os autores identificaram que com o aumento da concentração inicial da polpa de banana in natura de 250 g.L⁻¹ para 500 g. L⁻¹ não ocorreram rendimento e produtividade em etanol em escalas diferentes. A crescente demanda pelo uso de combustíveis verdes, tem levado à grande preocupação com o meio ambiente e a sustentabilidade, pois a queima de combustíveis fósseis além de proporcionar um aumento na geração de gases de efeito estufa, mostra também à preocupação da escassez no futuro, uma vez que se trata de combustíveis não renováveis. O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo e, portanto, é capaz de gerar grandes quantidades de rejeitos e resíduos agroindustriais. A produção de bioetanol a partir dessas biomassas torna-se um processo extremamente atraente e viável, já que além de permitir a geração de uma fonte alternativa e renovável de energia contribui de maneira sustentável com a redução de resíduos no meio ambiente. A geração de energia agrega valor à matriz produtiva de frutas e outros rejeitos com redução do risco de perdas provocadas pela sua comercialização, bem como a redução das

emissões dos gases de efeito estufa. Este processo biotecnológico, cuja a transformação do açúcar em álcool é promovida por uma levedura, a *Saccharomyces cerevisiae*, a qual apresenta alta seletividade na produção de álcool, elevada velocidade de crescimento e fermentação e elevado rendimento na conversão de carboidratos a etanol. Dessa maneira a polpa de banana mostrou alto potencial para o uso no processo de produção de bioetanol. Em adição sugere-se que, as cascas como substrato principal, torna-se indispensável novos estudos associativos e complementares.

Palavras-chave: bioetanol; hidrólise ácida; polpa de banana; fermentação.

ABSTRACT

The purpose of this case study was to analyze research papers focused on the ideal conditions for alcoholic fermentation of pulp and peels of “nanica bananas” anchored to the increase in yield and productivity of the process. The reports cited by Schulz, 2010 and Souza et al, 2012 showed a promising way of generating ethanol through the use of agricultural residue, using the yeast *Saccharomyces cerevisiae* as an alcoholic fermentation agent. The process incorporated four steps consisting of the characterization of the in natura residues of banana pulp and peels, pre-thermal treatment and acid and enzymatic hydrolysis on the depolymerization of the residues and fermentations in Erlenmeyer flasks and in a benchtop bioreactor with controlled pH. With equal fermentation parameters during bench tests, the authors identified that with the increase in the initial concentration of in natura banana pulp from 250 g L⁻¹ to 500 g L⁻¹, yield and productivity in ethanol did not occur at different scales. The growing demand for the use of green fuels has led to great concern for the environment and sustainability, as the burning of fossil fuels, in addition to providing an increase in the generation of greenhouse gases, also shows the concern of scarcity in the future, since these are non-renewable fuels. Brazil is one of the largest agricultural producers in the world and, therefore, is capable of generating large amounts of waste and agro-industrial residues. The production of bioethanol from these biomasses becomes an extremely attractive and viable process, since in addition to allowing the generation of an alternative and renewable source of energy, it contributes in a sustainable way to the reduction of waste in the environment. Energy generation adds value to the productive matrix of fruits and other waste with a reduction in the risk of losses caused by their commercialization, as well as a reduction in greenhouse gas emissions. This biotechnological process, whose transformation of sugar into alcohol is

promoted by a yeast, *Saccharomyces cerevisiae*, which presents high selectivity in the production of alcohol, high growth and fermentation speed and high yield in the conversion of carbohydrates to ethanol. Thus, banana pulp showed high potential for use in the bioethanol production process. In addition, it is suggested that, with the bananas peels as the main substrate, new associative and complementary studies are indispensable.

Keywords: bioethanol; acid hydrolysis; banana pulp; fermentation.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento econômico de países em desenvolvimento e a manutenção dos padrões de consumo nos países desenvolvidos elevam o consumo mundial de energia. Atualmente, os combustíveis fósseis (carvão, petróleo, gás natural) suprem aproximadamente 80% das necessidades mundiais de energia primária. A projeção que se faz, porém, é de que a demanda mundial de energia aumente 49% até 2035. Concomitantemente, observamos a depleção das reservas de petróleo e as alterações climáticas globais causadas por ações antrópicas, com destaque para o uso de combustíveis fósseis (SCHENBERG,2010).

Mesmo que o consumo futuro de combustíveis fósseis fique limitado às reservas comprovadas hoje, a queima desses combustíveis resultaria na liberação de mais do dobro do carbono que já foi emitido na atmosfera até hoje, agravando o efeito estufa. De fato, o uso de combustíveis fósseis é uma das principais causas de liberação de gases do efeito estufa, principais responsáveis pelas mudanças climáticas que estamos vivendo. Assim, a substituição da gasolina por biocombustíveis, como o etanol, apresenta-se como uma solução biotecnológica para evitar futuros problemas de carência de energia e de graves alterações ambientais (GUARDABASSI, 2011).

Existem diversas fontes alternativas de energia que, embora não possam substituir o petróleo em sua totalidade, podem contribuir para diminuir o consumo. Qualquer matéria-prima orgânica passível de ser transformada em energia pode ser classificada como biomassa e, de acordo com sua origem, pode ser florestal (madeira), agrícola (soja, arroz e cana-de-açúcar, entre outras) ou oriunda de rejeitos urbanos ou industriais, sólidos ou líquidos (SOUZA,2012).

O etanol da cana-de-açúcar representa um grande sucesso tecnológico para o país. A indústria da cana mantém o maior sistema de energia comercial de biomassa no mundo através da produção de etanol e do uso quase total de bagaço e bagacilho para geração de eletricidade.

Atualmente, vários estudos têm sido desenvolvidos visando ao uso dos bagaços para a produção de etanol, reduzindo-se assim a sua queima. A obtenção deste produto, denominado de etanol de 2ª geração ou, simplesmente, de bioálcool, tem sido avaliado mundialmente também a partir de outros tipos de resíduos lignocelulósicos, como por exemplo: madeira de eucalipto e resíduos de palha de trigo, resíduos de fibra de milho, resíduos de uva, resíduos de frutas e vegetais, extrato de bagaço de maçã. No caso da banana, estudos sobre a produção de etanol têm sido realizados a partir das frutas, cascas, folhas e demais resíduos (SCHULZ, 2010).

Foram publicados vários trabalhos, que relacionam as mudanças climáticas diretas e indiretas do uso do solo para produzir biocombustíveis às emissões de gases de efeito estufa, afirmando que os combustíveis renováveis podem não trazer uma contribuição para a redução de emissões caso tenham sido produzidos a partir a devastação de florestas e da substituição de culturas (GUARDABASSI, 2011; SCHULZ, 2010; SOUZA, 2012).

Entretanto, os mesmos autores assumem em seus estudos que não é possível considerar que todos os biocombustíveis sejam produzidos da mesma maneira em todos os lugares do planeta. Existe uma diversidade de matérias-primas, técnicas agrícolas, métodos produtivos e tecnologias aplicadas que devem ser ponderadas (GUARDABASSI, 2011; SCHULZ, 2010; SOUZA, 2012).

O objetivo geral desse estudo de caso é utilizar rejeitos agrícolas para produção de bioetanol através do estudo dos processos fermentativos. Já a pesquisa bibliográfica atualizada sobre a utilização de rejeitos e cascas de frutas para a produção de etanol, a verificação na literatura sobre qual fruta (banana, maçã, melancia entre outras) é mais rica em carboidratos com melhor desempenho em processos fermentativos e, portanto, proporcionam um maior rendimento de bioetanol, a realização de pesquisa sobre a concentração de mosto a ser utilizada na fermentação, a análise da concentração de açúcares redutores, a montagem de um biorreator de bancada no laboratório, a determinação dos protocolos de fermentação, constituem-se nos objetivos específicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Etanol

O etanol é um excelente combustível automotivo: apresenta um índice de octanagem superior ao da gasolina e tem uma pressão de vapor inferior, resultando em menores emissões evaporativas. A combustão no ar é inferior à da gasolina, o que reduz o número e a severidade de fogo nos veículos (MACHADO, 2006).

As propriedades do etanol como combustível levaram ao desenvolvimento de motores a álcool e motores para a mistura álcool-gasolina no Brasil. Até 1988, os desenvolvimentos foram realizados pela indústria automobilística (GM, Ford, Volkswagen e Fiat) para sistemas carburados; atualmente, encontram-se disponíveis para todos os motores sistemas com injeção eletrônica, e mais recentemente, bicombustíveis ((MACHADO, 2006).

No Brasil, o etanol combustível é utilizado de duas maneiras: o álcool anidro e o álcool hidratado. O anidro possui menos água em sua composição, sendo mais adequado para a mistura carburante com a gasolina.

O Brasil foi o primeiro país a eliminar totalmente o chumbo tetraetila de sua matriz de combustíveis em 1992. Essa conquista deu-se graças ao uso do álcool como aditivo à gasolina. Adicionado à gasolina, o álcool anidro confere-lhe poder antidetonante, tendo em vista sua elevada octanagem. Assim, revela-se um bom substituto ao chumbo tetraetila ou MTBE, possibilitando a eliminação dos efeitos danosos provocados por esses compostos ao meio ambiente (MACHADO, 2006).

2.2. Aspectos ambientais e econômicos

A principal vantagem do etanol em relação à gasolina é ser renovável e, em princípio, um combustível completamente sustentável e menos poluente. O ponto mais importante é que o CO₂ liberado pela combustão do etanol foi recém fixado pelas plantas, que são sua matéria-prima, de forma que se pode considerar que não há contribuição líquida ao aquecimento global (SCHENBERG,2010).

Entretanto, há requerimento de energia (em sua maior parte proveniente de combustíveis fósseis) em todas as etapas do processo, incluindo produção (plantio, fertilização, colheita) da matéria-prima, fermentação para transformação em etanol e destilação. No Brasil, com o bagaço da cana sendo utilizado como combustível, a geração de energia pelo etanol produzido excede à energia gasta em um fator de até duas vezes (MACHADO, 2006).

2.3. Vias de obtenção

O etanol pode ser obtido de duas formas diferentes: por síntese química e por fermentação. Na síntese química, o etanol é produzido a partir de hidrocarbonetos insaturados, como eteno e etino, e de gases de petróleo e hulha. Esse processo apenas possui significado econômico em países com grandes reservas de petróleo e indústria petroquímica avançada.

A produção de etanol por via fermentativa é um processo biotecnológico, uma vez que o responsável pela transformação do açúcar em álcool é um ser vivo, a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Essa levedura vem sendo utilizada pelo homem, há pelo menos oito mil anos, para a produção de alimentos e bebidas, entre outros produtos de considerável importância econômica.

A *Saccharomyces cerevisiae* apresenta alta seletividade na produção de álcool, elevada velocidade de crescimento e fermentação, elevado rendimento na conversão a etanol, elevada tolerância a glicose, a etanol, a pressão osmótica e a condições estressantes, baixo pH ótimo de fermentação e alta temperatura ótima de fermentação (LOPES et al. 2002).

A via fermentativa é o método utilizado na obtenção de etanol no Brasil e na maior parte dos países. Esse processo é constituído de três partes: preparo do substrato, fermentação e destilação do fermentado. No preparo do substrato, a matéria-prima é tratada para se obter os açúcares fermentescíveis (MILLER,2015).

Essa etapa depende do tipo de matéria-prima utilizada. A fermentação é o processo pelo qual os carboidratos serão transformados em álcool e gás carbônico pela ação de microrganismos. Finalmente, na destilação, o etanol é separado do caldo de fermentação e purificado (MACHADO ,2006).

Embora no Brasil o uso de cana-de-açúcar para produção de álcool seja muito bem-sucedido, outras matérias-primas vêm sendo consideradas, seja para possibilitar a produção em regiões sem vocação agrícola para aquela cultura ou para a inclusão de pequenos produtores usando materiais amiláceos como mandioca e batata-doce, frutas e vegetais ou com a utilização de materiais lignocelulósicos , que já é uma realidade (MACHADO ,2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Montagem de um biorreator de bancada com capacidade entre 2 a 5 L com adaptações e materiais já presentes no laboratório da Instituição.

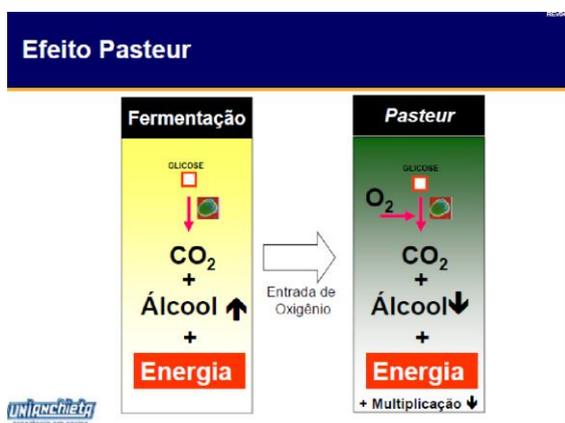


Figura 1. Efeito Pasteur para controle de fermentação

Fonte: Dos Autores

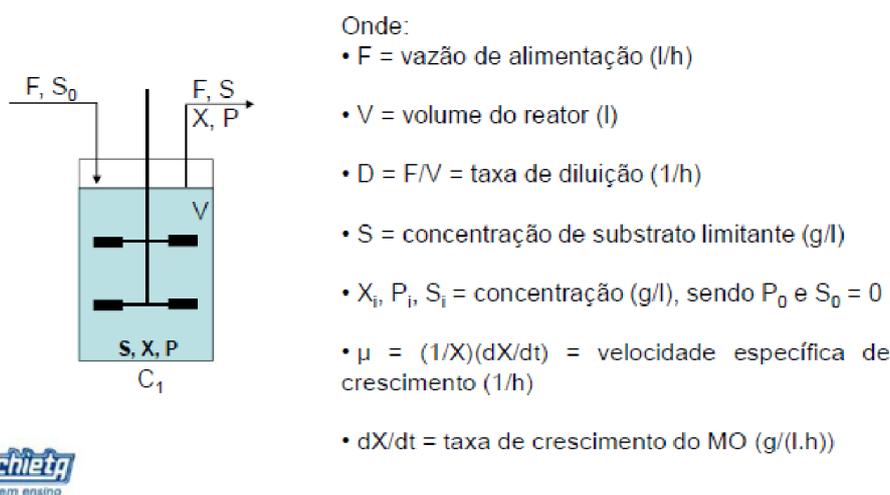


Figura 2 – Modelo de reator de bancada

Fonte: Dos Autores

3.2 Materiais

Qualquer produto que contenha uma quantidade considerável de carboidratos (açúcares) constitui-se em matéria-prima para obtenção de álcool. Entretanto, para que seja viável economicamente, é preciso que se considere o seu volume de produção, rendimento industrial e o custo de fabricação (MACHADO, 2006).

Frutas – A porcentagem de açúcar no substrato é baixa, de forma que não se faz necessária diluição, pelo contrário, esta é indesejável. Assim, no preparo de mostos de frutas, apenas é feita a extração do suco, e o pH é ajustado. Entretanto, a fermentação alcoólica de frutas não costuma ser usada para produção de etanol combustível, e sim para produção de bebidas, onde o alto custo da matéria-prima justifica-se pelas características de aroma e sabor gerados no processo (MACHADO, 2006).

Em nossa pesquisa utilizaremos cascas e polpas de banana, maçã e de melancia (em uma primeira etapa separada) e em uma segunda etapa com composição de misturas em igual proporção em peso, para a produção de etanol, com o objetivo de aproveitamento das cascas e polpas das frutas que foram industrializadas e das que foram inutilizadas, por estarem muito maduras amassadas e com defeitos e que não servem para serem comercializadas in natura ou industrializadas.

Observação. Há possibilidades ao longo do estudo incluir utilização de amiláceos.

3.3 Determinação do pH

- Princípio do método: Medir a diferença de potencial entre dois eletrodos mergulhados nas amostras a serem analisadas.
- Colocar 10 ml de mosto em béquer de 100 mL numerado.
- Adicionar até 25 ml de água destilada caso o eletrodo de pH não esteja submerso
- Agitar a amostra com bastão de vidro individual, mergulhar os eletrodos na suspensão homogeneizada e proceder a leitura do pH.

Observação:

Ligar o potenciômetro 30 minutos antes de começar a ser usado.

Aferir o potenciômetro com solução padrão pH 4,00 e pH 7,00.

3.4 Determinação de Açúcares redutores

A determinação do ART pode ser feita pelo método titulométrico Lane & Eynon, no qual o Cu^{2+} do reativo de Fehling é convertido a óxido cuproso (Cu_2O) insolúvel, quando aquecido com uma solução de açúcares com grupamento carbonila livre (açúcar redutor). A solução de Fehling é utilizada na determinação de glicídios redutores, totais, não redutores expressos em sacarose, glicose, presentes em açúcar ou outra matéria-prima que esteja determinando

glicídios. Brix é a porcentagem em massa de sólidos solúveis contidos em uma solução de sacarose quimicamente pura.

- 1-Pesar 5 g da amostra de um becker de 100ml.
- 2-Transferir para um balão volumétrico e adicionar aproximadamente 20 mL de H₂O destilada.
- 3-Colocar o balão em balão em banho-maria até alcançar 65° C.
- 4-Quando alcançar a temperatura adicionar 10 ml de solução de HCl 6,34N.
- 5-Retirar do banho e repousar por 30 minutos.
- 6-Adicionar 5 gotas de fenolftaleína 1% e gotejar uma solução de NaOH 6 N até coloração levemente rósea.
- 7-Gotejar solução de HCl 6,34 N até desaparecer a cor rósea.
- 8-Completar o volume do balão de 100 ml com água destilada.
- 9-Transferir a solução anterior para uma bureta volumétrica de 50 ml.
- 10- Transferir com auxílio de pipeta volumétrica 5 ml de Fehling A e 5 ml do Fehling B em um erlenmeyer de 250 ml (uma pipeta em cada solução).
- 11- Colocar a bureta acima de uma placa aquecedora com agitação de preferência.
- 12-Transferir 20 ml da solução da bureta para o erlenmeyer com Fehling e colocar sob a placa aquecedora.
- 13-Deixar ferver e esperar 3 minutos e adicionar 2 gotas de solução azul de metileno 1% ou 2 % p/v e ferver por mais 30 segundos.
- 14-Titular com a solução da bureta até que desapareça totalmente a cor azul(completar a titulação antes de 3 minutos após a fervura).
- 15-Anotar o volume gasto.

Resultados devem ser expressos em % ART p/p .

A % de ART na amostra deve ser calculada da seguinte forma:

$$\% \text{ART} = (f \times f \times 10) / (v \times c).$$

onde,

f= fator para 10 ml de solução de Fehling.

f= fator de correção da solução de Fehling

v=volume gasto na titulação.

c=peso da amostra

3.5 Identificação de Leveduras Nativas por Plaqueamento em Meio Seletivo

Princípio do método: Estudar as leveduras usadas para a inoculação do mosto através de semeadura em placas de Petri. Essas placas serão incubadas em estufa para a formação de colônias de leveduras representativas de cada amostra para serem identificadas. Semear essas amostras em meio YEPD (Extrato de Levedura 1%, Peptona 2% e Glicose 2%) estéril. As amostras serão mantidas neste meio por 24h sem aeração. Após a incubação de 24h, as amostras que apresentaram meio com turvação, indicando o crescimento microbiano, serão transferidas para placas contendo meio YEPD sólido, ampicilina (25 µl/ml) e cloranfenicol (100 mg/l) como antibióticos e propionato de cálcio (0,25g/l) para inibir o crescimento de fungos filamentosos (LOPES et al., 2002). As amostras serão plaqueadas por esgotamento e mantidas em estufa a 30°C por 48h. Sucessivos subcultivos serão realizados até o isolamento completo da colônia isolada e pura de cada placa, será transferida para tubos de ensaio contendo meio YEPD sólido inclinado e mantidas em câmara fria com repique a cada dois meses. Cada colônia isolada será mantida no freezer a -80°C, em meio YEPD líquido, contendo glicerol 20%.

3.6 Preparação do material

Utilizou-se cascas e polpa de banana nanica, que é a mais comum e mais consumida, sendo tratadas em separado. Os frutos serão descascados manualmente.

A polpa foi batida em liquidificador para fazer um suco, que deverá ter teor de sólidos solúveis totais em torno de 10°Brix, medido em refratômetro, onde ocorre melhor desestruturação do mesmo. Se estiver superior a isso, a polpa deve ser diluída com água destilada, cozido em fogo direto a aproximadamente 90°C, por aproximadamente 1 hora, objetivando a dispersão da massa, redução dos microrganismos contaminantes e também a inativação enzimática por esta, que, dentre outros efeitos, evita o processo de escurecimento (PAULINO,2009).

Após o aquecimento, o suco deve ser resfriado até reduzir a temperatura a 40°C. O teor de sólidos solúveis totais deverá ser corrigido acrescentando-se água destilada, visando recompor a água perdida por evaporação durante o aquecimento (PAULINO,2009).

3.7 Inoculação da levedura

A levedura de panificação *Saccharomyces cerevisiae* deve ser inoculada na concentração de 0,025 g por 100g de caldo. A levedura, antes da inoculação, deverá ser ativada em água destilada, na proporção de 1:10 (sendo, respectivamente, levedura de panificação e água destilada). Esta suspensão da levedura deve ser aquecida e agitada em banho-maria a 32°C, permanecendo nesta temperatura por um período de meia hora. Em seguida, deve ser inoculada no mosto. A fermentação deve ocorrer em temperatura ambiente, por aproximadamente 30 horas e em seguida o mosto deverá ser filtrado (PAULINO,2009; MACHADO,2006).

3.8 Destilação

A última etapa é a destilação que deve ser realizada em aparelho de destilação simples. O aquecimento deve ser efetuado lentamente até a temperatura de 90° C por meio de fogo direto, ou então se utilizando de uma manta aquecedora.

O mosto fermentado (vinho) que vem da fermentação possui, em sua composição, 7% a 10% em volume de álcool, além de outros componentes de natureza líquida, sólida e gasosa (4). O álcool presente neste mosto fermentado é recuperado pela destilação, processo de separação de componentes de uma mistura baseado nas suas capacidades de evaporação (volatilidades) em uma dada temperatura e pressão. Na destilação, a mistura é aquecida até a ebulição, e os vapores são resfriados até sua condensação. Esse processo baseia-se no fato de que, numa solução de líquidos voláteis, o fracionamento dos mesmos se dá de tal forma que os que apresentam pontos de ebulição mais baixos se separam primeiro, seguidos pelos outros componentes em uma sequência correspondente às suas respectivas volatilidades. Assim, o efeito final é o aumento da concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido.

Álcool em volume a 20°C ou grau alcoólico real. Este método é aplicável para a determinação da porcentagem de álcool em volume a 20°C em bebidas alcoólicas. A graduação alcoólica (% em volume) é obtida pela tabela de conversão da densidade relativa a 20°C/20°C determinada no destilado alcoólico da amostra. Algumas amostras não requerem destilação, como, por exemplo, bebidas destiladas, destilo-retificadas e misturas água-álcool (IAL,2008)

Conjunto de destilação (ou equipamento destilador por arraste de vapor), chapa de aquecimento, termômetro, balão volumétrico de 100 ou 250 mL, frasco Erlenmeyer de 500 mL com junta esmerilhada, condensador de serpentina ou de Liebig (maior ou igual a 40 cm de

comprimento), conexão com bola de segurança e junta esmerilhada, funil e pérolas de vidro. Procedimento completo 217/IV Bebidas fermento-destiladas do IAL(2008).

3.9 Uso do resíduo das matérias-primas

Após a fermentação, em geral, tem-se produtos com uma composição rica em minerais e geralmente, altamente energéticos e facilmente digeríveis. Dessa forma, na maior parte das vezes podem ser utilizados na alimentação animal em complementação à ração (MACHADO, 2006).

As leveduras secas, provenientes da fermentação do álcool, constituem excelentes rações para animais, substituindo com vantagens o farelo de soja. Podem ser utilizadas também como fermento na indústria de panificação, farmacêutica e de bebidas (MACHADO, 2006).

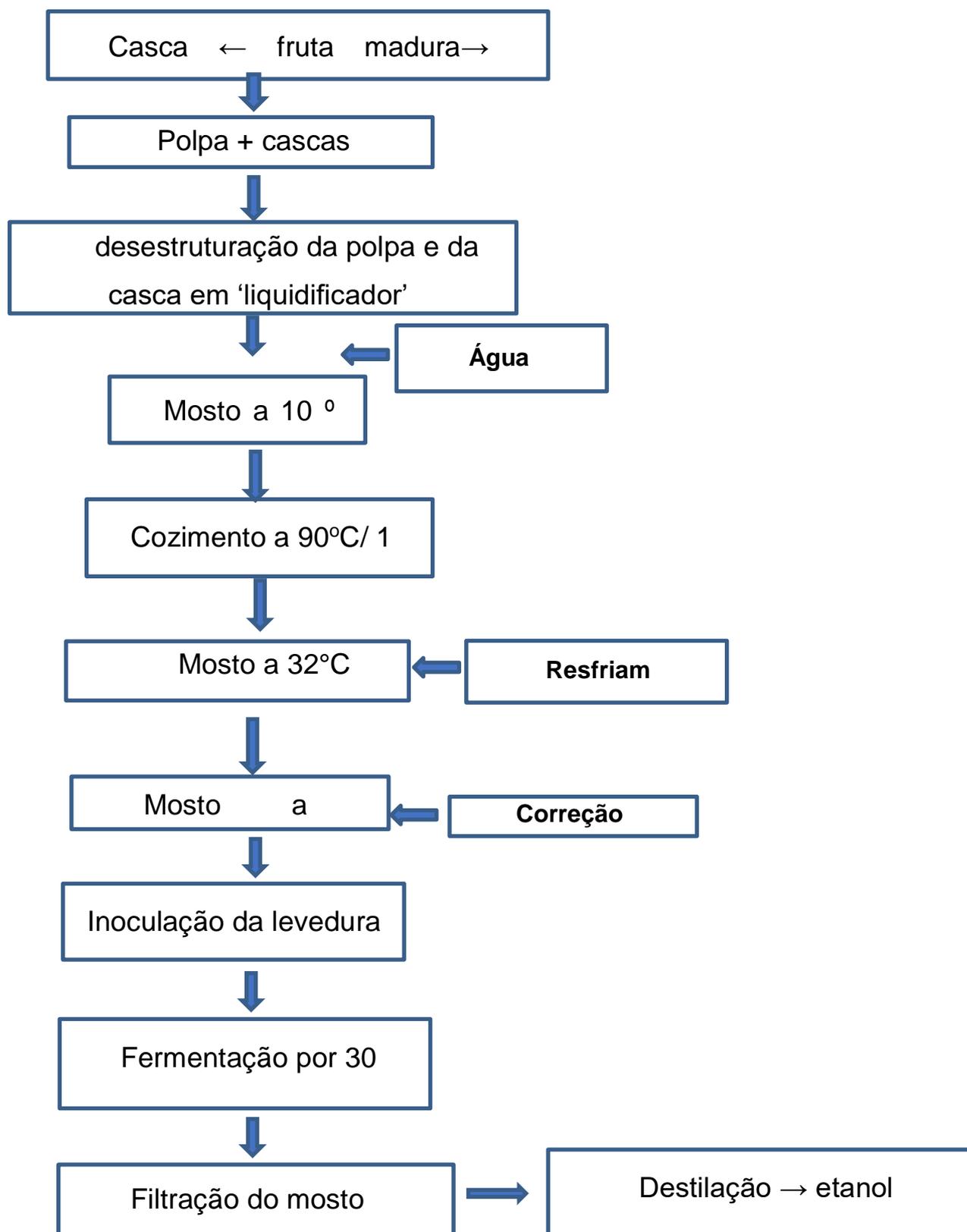


Figura 3-Fluxograma de processo

Fonte: Adaptado PAULINO,2009.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- Montagem do destilador para a obtenção do etanol

Como premissa essencial contida no cronograma de produzir etanol de acordo com o fluxograma sem negligenciar as etapas que podem interferir diretamente no resultado final, o sistema de destilação foi montado conforme figura abaixo.



Figura 4-Sistema de destilação montado

Fonte: Dos autores

4.2- Tratamento da Biomassa

Optamos por usar o processo usando cascas e polpa de banana contidos nos trabalhos de Schulz (2010) e Souza et al (2012). Dessa forma os autores relatam em consonância que a caracterização da composição das polpas e cascas de bananas in natura possibilitou a

verificação de que a polpa da banana possui maior concentração de açúcares totais em relação a casca da banana. Além disso, é importante ressaltar o grau de maturação da banana influência em sua composição, as bananas maduras possuem em sua composição maior concentração de açúcares em comparação às bananas verdes.

Tabela 1-Propriedades físico-químicas da banana *Musa cavendishii* madura (Schulz,2010;Souza at al, 2012)

Propriedades físico-químicas	% em base úmida (% MU)	
	polpa	casca
umidade	70,1±0,1	88,6±0,2
lignina	2,2±0,1	2,05±0,4
celulose	0,98±0,08	2,18±0,03
sacarose (Scr)	4,1±0,4	0,1±0,1
glicose (Glc)	7,8±1,4	1,1±0,3
frutose (Frt)	7,3±1,9	1,1±0,3

Foi realizado processo de hidrólise ácida, visando a obtenção de açúcares fermentáveis conforme tabela abaixo.

Tabela 2-Ensaio de hidrólise ácida (HA) da polpa e da casca da banana (Souza at al,2012)

Condições experimentais	Ensaio*								
	HA _{0,90,15}	HA _{0,90,30}	HA _{1,90,15}	HA _{1,90,30}	HA _{2,90,15}	HA _{2,90,30}	HA _{0,100,15}	HA _{0,100,30}	HA _{1,100,15}
H ₂ SO ₄ (% kg kg ⁻¹)	0	0	1	1	2	2	0	0	1
Temperatura (°C)	90	90	90	90	90	90	100	100	100
Tempo de reação (min)	15	30	15	30	15	30	15	30	15
	HA _{1,100,30}	HA _{2,100,15}	HA _{2,100,30}	HA _{0,120,15}	HA _{0,120,30}	HA _{1,120,15}	HA _{1,120,30}	HA _{2,120,15}	HA _{2,120,30}
H ₂ SO ₄ (% kg kg ⁻¹)	1	2	2	0	0	1	1	2	2
Temperatura (°C)	100	100	100	120	120	120	120	120	120
Tempo de reação (min)	30	15	30	15	30	15	30	15	30

* Os números subscritos nas identificações dos ensaios representam, sequencialmente: concentração de ácido, temperatura do processo e tempo de reação. Como testemunha foi utilizado o resíduo in natura, na temperatura ambiente e sem adição de ácido

Tabela 3- Ensaios de hidrólise ácida (HA) empregando como substrato polpa (P) e cascas (C) de banana nanica (Schulz, 2010)

Ensaios (P e C)	Condições Experimentais		
	H ₂ SO ₄ (% m m ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (min)
P-HA _{0,0,0} e C-HA _{0,0,0} *	0%	ambiente	0
P-HA _{0,90,15} e C-HA _{0,90,15}	0%	90	15
P-HA _{0,90,30} e C-HA _{0,90,30}			30
P-HA _{1,90,15} e C-HA _{1,90,15}			15
P-HA _{1,90,30} e C-HA _{1,90,30}	1%	90	30
P-HA _{2,90,15} e C-HA _{2,90,15}	2%	90	15
P-HA _{2,90,30} e C-HA _{2,90,30}			30
P-HA _{0,100,15} e C-HA _{0,100,15}	0%	100	15
P-HA _{0,100,30} e C-HA _{0,100,30}			30
P-HA _{1,100,15} e C-HA _{1,100,15}	1%	100	15
P-HA _{1,100,30} e C-HA _{1,100,30}			30
P-HA _{2,100,15} e C-HA _{2,100,15}	2%	100	15
P-HA _{2,100,30} e C-HA _{2,100,30}			30
P-HA _{0,120,15} e C-HA _{0,120,15}	0%	120	15
P-HA _{0,120,30} e C-HA _{0,120,30}			30
P-HA _{1,120,15} e C-HA _{1,120,15}	1%	120	15
P-HA _{1,120,30} e C-HA _{1,120,30}			30
P-HA _{2,120,15} e C-HA _{2,120,15}	2%	120	15
P-HA _{2,120,30} e C-HA _{2,120,30}			30

Tabela 4-Concentração de açúcares totais (AT) obtidos no pré-tratamento da polpa madura (P) e da casca (C) de banana nanica e seus respectivos valores de rendimento (R) (Souza et al,2012)

Ensaio*	AT** (g L ⁻¹)	R** (% MU)	Ensaio*	AT** (g L ⁻¹)	R** (% MU)
Resíduo in natura	43,12/59,58	17,25/23,83	C-HA _{0,0,0}	4,62/8,68	1,85/3,47
P-HA _{0,90,15}	41,19	16,48	C-HA _{0,90,15}	7,39	2,96
P-HA _{0,90,30}	47,45	18,98	C-HA _{0,90,30}	6,13	2,45
P-HA _{0,100,15}	53,81	21,52	C-HA _{0,100,15}	6,88	2,75
P-HA _{0,100,30}	48,03	19,21	C-HA _{0,100,30}	6,65	2,66
P-HA _{0,120,15}	55,78/66,08	22,31/26,43	C-HA _{0,120,15}	7,69/10,64	3,08/4,26
P-HA _{0,120,30}	54,21/65,90	21,68/26,36	C-HA _{0,120,30}	7,70/10,26	3,08/4,10
P-HA _{1,90,15}	50,95	20,38	C-HA _{1,90,15}	5,27	2,11
P-HA _{1,90,30}	61,81	24,72	C-HA _{1,90,30}	5,41	2,16
P-HA _{1,100,15}	48,22	19,29	C-HA _{1,100,15}	7,04	2,82
P-HA _{1,100,30}	58,12	23,25	C-HA _{1,100,30}	6,02	2,41
P-HA _{1,120,15}	58,90/75,70	23,56/30,28	C-HA _{1,120,15}	7,95/11,02	3,18/4,41
P-HA _{1,120,30}	70,20/80,04	28,08/32,02	C-HA _{1,120,30}	7,21/12,02	2,88/4,81
P-HA _{2,90,15}	43,86	17,54	C-HA _{2,90,15}	5,25	2,10
P-HA _{2,90,30}	67,90	27,16	C-HA _{2,90,30}	5,47	2,19
P-HA _{2,100,15}	44,08	17,63	C-HA _{2,100,15}	7,14	2,86
P-HA _{2,100,30}	51,62	20,65	C-HA _{2,100,30}	7,47	2,99
P-HA _{2,120,15}	68,20/85,24	27,28/34,10	C-HA _{2,120,15}	8,13/13,48	3,25/5,39
P-HA _{2,120,30}	62,28/60,34	24,91/24,14	C-HA _{2,120,30}	7,89/11,74	3,16/4,70

* O símbolo P na identificação dos ensaios corresponde ao uso da polpa madura (P) nos ensaios de hidrólise ácida (HA); o símbolo C, às cascas. Os números sequenciais em subscrito na identificação de cada um dos ensaios representam a concentração de ácido sulfúrico (0, 1 ou 2% m/m), temperatura (90, 100 ou 120 °C) e tempo de reação (15 ou 30 min). ** Resultados separados por barras representam a repetição dos ensaios, realizada com novo lote de resíduo

Tabela 5- Valores médios de rendimento em etanol ($Y_{P/AT}$), produtividade total (Q_P) e eficiência (ϵ), obtidos na fermentação alcoólica da polpa de banana nanica madura (Pol) e da sua casca (Cas), ambas in natura em biorreator de bancada (Souza et al, 2012)

Parâmetro	Ensaio*					
	FG ^{(a)**}	FPol ₂₅₀ ^{(b)**}	FPol ₃₇₅ ^{(c)**}	FPol ₅₀₀ ^{(d)**}	FCas ₂₅₀ ^{(e)**}	FCas ₁₂₁₀ ^{(f)**}
$Y_{P/AT}$ (g g ⁻¹)	0,43 ± 0,02 b,c,d,e,f	0,54 ± 0,07 a,c,d,e,f	0,43 ± 0,03 a,b,d,e,f	0,47 ± 0,03 a,b,c,e,f	0,35 ± 0,04 a,c,f	0,34 ± 0,11 a,b,c,d,e
Q_P (g L ⁻¹ h ⁻¹)	1,24 ± 0,13 b,e	2,62 ± 0,58 a,c,d,e	2,75 ± 0,37 b,d	3,75 ± 0,21 b,c	1,15 ± 0,06 a,b,f	1,32 ± 0,03 a,b,e
ϵ (%)	83,15 ± 4,15 b,c,d,e,f	105,65 ± 13,84 a,c,d,e,f	85,11 ± 6,91 a,b,d,e,f	92,94 ± 6,92 a,b,c,e,f	68,48 ± 8,30 a,c,f	67,50 ± 20,75 a,b,c,d,e

* Os números em subscrito na denominação dos ensaios representam a concentração de biomassa em massa úmida utilizada em cada experimento. **Letras iguais às letras de cada ensaio, demonstram médias sem diferença significativa pelo método de Tukey, com nível de significância de 5% (ANOVA)

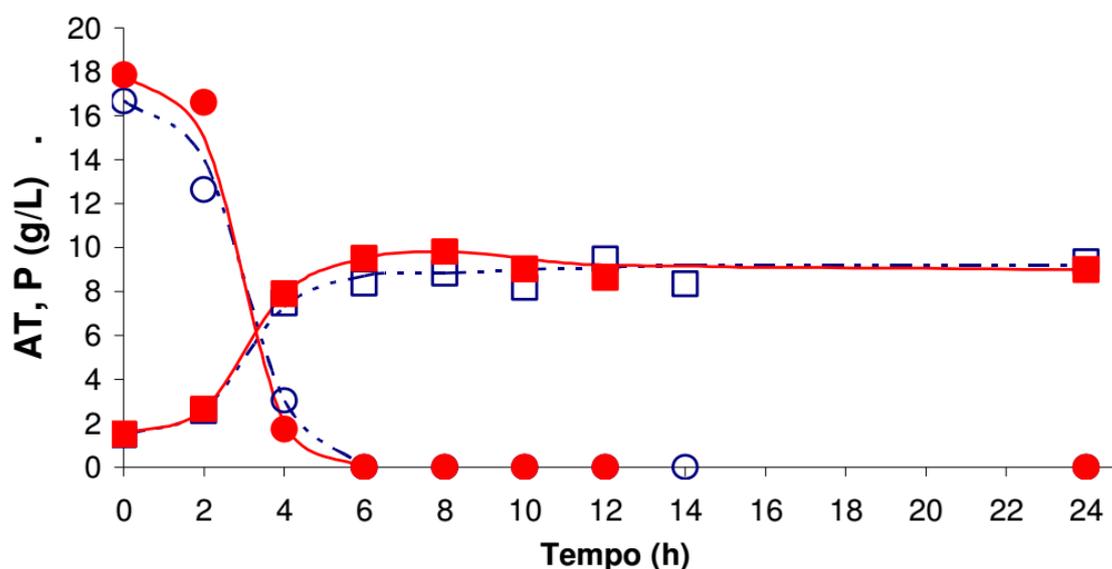


Figura 4 -Cinética do consumo de açúcares totais (AT = glicose) e produção de etanol (P) observada na fermentação conduzida em biorreator de bancada (Schulz, 2010)

Tabela 6- Análise estatística, médias e desvios-padrões dos resultados, do rendimento de etanol (YP/AT), produtividade total (QP) e eficiência em relação ao rendimento máximo teórico (€) da fermentação alcoólica realizada em frascos Erlenmeyer com resíduo de polpa e cascas in natura (Schulz, 2010)

Ensaio / Parâmetro	EG ₂ ^{(a) *}	EPol ₂₅₀ ^{(b) *}	ECas ₂₅₀ ^{(c) *}	ECas ₃₇₅ ^{(d) *}
Y _{P/AT} (g g ⁻¹)	0,44±0,02 d	0,38±0,03 c	0,35±0,04 b,d	0,405±0,007 a,c
Q _P (g L ⁻¹ h ⁻¹)	1,13±0,04 d	2,62±0,04	0,44±0,01	1,15±0,06 a
€ (%)	86,09±3,91 d	74,35±0 c	68,48±8,30 b,d	79,24±1,38 a,c

* Letras iguais a letras de cada ensaio, demonstram médias sem diferença significativa pelo de Tukey, com nível de significância de 5% (ANOVA).

Tabela 7 -Valores de rendimento e produtividade em bioetanol, obtidos em fermentações com diferentes tipos de substratos . (Schulz, 2010)

Fonte de carbono	Y _{P/AT} (g g ⁻¹)	Q _P (g L ⁻¹ h ⁻¹)	Referência
cana-de-açúcar	0,43	3,4	Ribeiro e Horii, 1999
bagaço de maçã	0,44	0,51	Nogueira <i>et al.</i> , 2005
farelo de trigo	0,38	1,92	Palmarola-Adrados <i>et al.</i> , 2005
cavacos de madeira	0,4	0,67	Sassner <i>et al.</i> , 2006
farelo de mandioca	0,39	-	Ferreira <i>et al.</i> , 2006
mel	0,41	0,75	Ilha <i>et al.</i> , 2008
polpa de banana	0,48	3,04	Este trabalho, valor médio da Tabela 18
cascas de banana	0,34	1,32	Este trabalho, ECas ₁₂₁₀ , Tabela 18

A hidrólise ácida com ácido sulfúrico a 2% gerou um aumento da concentração de açúcares totais tanto na polpa da banana como na casca. O uso de aquecimento a 120°C durante 15 a 30 minutos também se mostrou eficaz nesse aumento. Entretanto, a hidrólise enzimática não gerou um aumento significativo desses açúcares e por isso, não se recomenda a sua utilização para realizar a despolimerização da polpa da banana.

De acordo com (Schulz, 2010), as fermentações realizadas em Erlenmeyer de 250 mL e o uso do fermento comercial seco geraram baixo rendimento de etanol. Esse rendimento baixo provavelmente se deu por causa da cepa escolhida. Por outro lado, as fermentações realizadas com a outra cepa de *Saccharomyces cerevisiae* se mostraram mais eficientes.

Além disso, a observação dos dados obtidos acerca do rendimento de etanol, produtividade total e eficiência em relação ao rendimento máximo teórico evidenciaram que as cascas de banana geraram baixa concentração de etanol. Isso ocorre devido à baixa concentração de açúcares totais na composição da casca. O desafio está relacionado à busca de novos meios de preparar o mosto a fim de gerar um aumento nessa concentração.

As fermentações em biorreator de bancada foram realizadas para obter uma visão mais abrangente do processo. Nele foram testadas várias concentrações diferentes para testar a sua eficiência.

Na concentração de 250g de polpa de banana por litro levou 8 horas para consumir o substrato e produziu 23,5 g/L de etanol. Já na concentração de 375 g de polpa de banana por litro levou 9 horas para fermentar e produziu 25,3 g/L de etanol.

Na concentração 500 g de polpa de banana por litro demorou 10 horas para fermentar e produziu 40 g/L de etanol.

Portanto, com base nesses dados é possível visualizar que o aumento da concentração de polpa não gerou aumento na produtividade de etanol. O uso das cascas de banana na proporção de 1210 g/L gerou uma produção de etanol de 7,8 g/L.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os autores (Schulz, 2010;Souza et al, 2012) a hidrólise ácida com ácido sulfúrico não é recomendado para pré-tratamento da polpa e cascas de banana simultaneamente misturadas, por causa dos baixos valores em açúcares totais obtidos. Já com a obtenção de caldo contendo açúcares totais de 60 a 80 g AT L⁻¹ para a polpa conduziu para um processo mais efetivo de produção de bioetanol.

Adicionalmente, o aumento da concentração da polpa de banana não gerou aumento significativo no rendimento do etanol. Assim Souza et al (2012) relatou que no uso de 500 g L⁻¹ proporcionou aumento de 50% na concentração do produto e no caldo fermentado. Neste caso Schulz (2010), menciona também que a utilização de 500 g L⁻¹ de polpa de banana in natura gerou problemas operacionais com formação de espuma em excesso e como alternativa o uso de antiespumante é necessário.

Tanto a polpa e a casca da banana possuem alto potencial para produzir etanol quando comparada com a cana-de-açúcar. Porém, para produzir etanol através das cascas de banana são necessários mais estudos em vistas na obtenção de maior concentração de açúcares totais no caldo, incluindo-se o processo de extração e purificação do etanol. Os autores vislumbram

alternativa positiva na utilização de cascas previamente secas e moídas como incremento do processo.

Devido a sazonalidade da banana os autores recomendam outros testes com resíduos agrícolas alternativos para suprir a demanda em escala industrial.

Como sugestões da continuidade do processo para uma nova Iniciação Científica sugere-se o estudo dos parâmetros produtivos para o uso integral da fruta, sem a separação de polpa e cascas, adicionadas a outros resíduos de frutas, como por exemplo a melancia. Em consonância com Schulz (2010) reitera-se a importância da realização de pesquisas voltadas aos ensaios de extração do etanol (destilação) do caldo fermentado e analisar a quantidade total de resíduo gerado ao longo de todas as etapas do processo, do preparo do mosto à purificação do produto, visando o aumento de escala.

REFERÊNCIAS

GUARDABASSI, Patricia M., **“Os desafios à expansão sustentável da produção de etanol de cana de açúcar”**, tese apresentada na Escola Politécnica da USP, SP, 2011.

Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos** /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea -- São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008

LOPES, C.A., VAN BROOCK, M., QUEROL, A., CABALLERO, A.C. Saccharomyces cerevisiae wine yeast populations in a cold region in Argentinean Patagonia. **A study at different fermentation scales**. J. Appl. Microbiol., v.93, p.608–615, 2002.

MACHADO, Cristina Maria Monteiro e ROSA e ABREU, Frederique, **“Produção de álcool combustível a partir de carboidratos”**, **Revista de Política Agrícola**, Ano XV – Nº 3 – Jul./Ago./Set. 2006

MILLER, Fernanda e col. **“Obtenção de açúcares fermentescíveis a partir da casca de laranja e bagaço de cana-de-açúcar”**, Faculdade de Tecnologia de Marília, disponível em <http://www.revistaanalytica.com.br/artigos/11.pdf>, data da consulta 28/04/2015

PAULINO, Ademar da Silva e col., **“Produção artesanal de aguardente de banana com frutos em estado avançado de maturação”** IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica, Belém,PA, 2009.

SANTANA, Adriana Figueiredo e OLIVEIRA Lenice Freiman; **“Aproveitamento da casca de melancia (*Curcubita citrullus*, Shrad) na produção artesanal de doces alternativos”**, Alim. Nutr., Araraquara, v.16, n.4, p. 363-368, out./dez. 2005

SCHENBERG, Ana Clara Guerrini; **“Biotecnologia e desenvolvimento sustentável”**, Estudos Avançados, 24 (70), 2010

SCHULZ, Marco Aurélio, **“Produção de bioetanol a partir de rejeitos da bananicultura: polpa e cascas de banana”**. Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, na Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, 2010

SOUZA, Ozair; e col., **“Energia alternativa de biomassa: Bioetanol a partir da casca e da polpa de banana”**, Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental v.16, n.8, p.915–921, 2012

Disponível em: <http://www.agriambi.com.br>, data de acesso: 05/04/2022

UMA ANÁLISE DO DIMENSIONAMENTO DE ESCOAMENTOS COMPRESSÍVEIS APLICADA A MOTORES DE FOGUETES

Yuri Silva Nascimento (Centro Universitário Padre Anchieta)
Hipólito Alberto Silva Gomes (Centro Universitário Padre Anchieta)
Tatiana Lança (Centro Universitário Padre Anchieta)
Elaine Cristina Marques Esper (Centro Universitário Padre Anchieta)

RESUMO

O objetivo do artigo é o dimensionamento da seção de saída de um bocal convergente divergente quando os gases de exaustão são expelidos na tubeira, obtendo por meio da análise dimensional do referido bocal a forma que produz maior alcance e maiores velocidades na saída e os efeitos de variação da área. A seção da tubeira foi calculada da forma que a pressão caísse linearmente, porém o motor operando dessa forma corre o risco de ondas de choque serem geradas dentro da tubeira o que ocasiona queda de rendimento. A solução é “jogar para fora” essas ondas de choque promovendo um decaimento mais suave da pressão após a garganta. Neste projeto estamos interessados em estudar o dimensionamento do escoamento compressível em motores de foguetes buscando entender este fenômeno e replicando estes conceitos para questões práticas de engenharia.

Palavras-chave: escoamento compressível; termodinâmica; química; motores de foguete.

ABSTRACT

The objective is the dimension the outlet section of a divergent converging nozzle when the exhaust gases are expelled in the nozzle, obtaining, through the dimensional analysis of referred nozzle, the shape that produces greater reach and greater exit velocities and the effects of area variation. The nozzle section was calculated in such a way that the pressure drops linearly, but the engine operating in this way runs the risk of shock waves being generated inside of the nozzle, which causes a drop in performance. The solution is to “throw out” these shock waves by promoting a smoother decay of pressure after the throat. In this project we are interested in studying the design of compressible flow in rocket engines, seeking to understand this phenomenon, and replicating these concepts for practical engineering issues.

Keywords: compressible flow; thermodynamics; chemistry; rocket engines.

1. INTRODUÇÃO

Nos primórdios da termodinâmica quando Otto Von Guericke criou a primeira máquina térmica a vácuo do mundo, ali, em 1650, foram-se abertas imensas possibilidades para a humanidade, desde a invenção de eletrodomésticos como geladeiras e ar-condicionado, a melhoria na compreensão das características meteorológicas, como temperatura e umidade do ar até o desenvolvimento de aviões a jato. O nome termodinâmica vem do grego *thérme* (Calor) e *dýnamis* (Força), que nada mais é a transformação do calor em força, um dos exemplos é o carro, no qual converte a energia gerada da combustão em energia mecânica que é transferida para o eixo assim fazendo o carro se movimentar (PALLARDY, 2021). A ampliação do estudo da dinâmica do calor nos dá a possibilidade de desenvolver máquinas extraordinárias que dão suporte para evolução humana, inclusive a ir para o espaço, dentre as muitas aplicações da termodinâmica uma chama-nos a atenção, os foguetes, mais especificamente seus motores.

O motor de foguete é do tipo não aspirado, tanto o combustível como o comburente são levados em tanques criogênicos, os motores a propelente líquido convertem a energia gerada na combustão em energia propulsora, dessa forma gerando empuxo e levando para o espaço satélites, astronautas para estação espacial internacional e até mesmo um carro (SELEGHIM, 2020).

Os gases na saída da tubeira (bocal convergente-divergente) são expelidos a velocidades extremas, porém, uma “inconsistência” aparece quando analisamos a saída, onde com o aumento da área se tem um aumento de velocidade. Pela nossa experiência empírica vendo o escoamento de um rio, na fração onde a área é maior, temos uma determinada velocidade, seguindo o fluxo temos uma parcela na qual a área é menor e com isso, um aumento de velocidade sendo uma propriedade do fluido para manter a vazão mássica por unidade de tempo. Após isso, a área volta a aumentar novamente e a velocidade cai. É contraintuitivo pensar que a velocidade aumenta com o aumento de área, no entanto, a termodinâmica vem nos mostrar que necessariamente isso não é uma “quebra de regra”, na verdade, não há nenhuma quebra de regra, somente uma alteração na propriedade do fluido que causa esse efeito “polêmico” (YUNUS, MICHAEL, 2011).

Neste projeto estamos interessados em estudar o dimensionamento do escoamento compressível em foguetes buscando entender este fenômeno e replicando estes conceitos para questões práticas de engenharia.

E não podemos falar sobre foguetes e seus motores sem antes citar Wernher Magnus Maximilian Freiherr von Braun e suas contribuições para o espaço.

Nascido em 23 de março de 1912, na cidade de Wirtz, na província de Posen, parte da Alemanha prussiana, von Braun desde pequeno apresentava uma capacidade de se comprometer completamente em tudo que fazia e um senso extremo de questionamento (WARD, 2009, pg.11). “Ele estava sempre fazendo perguntas que seus professores não podiam responder” - um dos comentários de seu pai Magnus Alexander Maximilian von Braun. Apesar de seus trabalhos terem iniciado na segunda guerra mundial desenvolvendo foguetes para alemã Nazista, o foco será trazer as contribuições que ele fez para o setor espacial no tempo em que esteve no comando das missões Apollo, não sua bibliografia completa, mesmo sendo magnífica.

Em 4 de outubro de 1957 a nação América foi abalada com o lançamento do satélite da União Soviética, o Sputnik 1, como o primeiro satélite a ser lançado para o espaço, “O Sputnik chocou a América. Foi o Pearl Harbor da nação do espaço, um apelo nacional à ação.” (WARD, 2009, p.111). Von Braun em resposta comentou que a nação americana a dois anos atrás já poderia ter realizado esse feito com os foguetes Redstone, houve outros golpes sofridos como o primeiro homem no espaço, um Soviético, Iuri Gagarin. Os americanos só estavam reagindo aos feitos do adversário, não havendo um plano ou motivação específica com que eles pudessem se agarrar e focar, mas em 20 de abril de 1961, após o voo fascinante de Gagarin, von Braun pediu ao vice-presidente Lyndon Johnson que propusesse um projeto espacial nacional que tivesse “resultados dramáticos” e que os EUA “poderiam ganhar”, tudo isso veio a ser tangível quando o presidente Kennedy falou em uma sessão no Congresso Americano sobre os próximos passos na corrida espacial “se comprometer a atingir a meta, antes do fim desta década, de pousar um homem na Lua e devolvê-lo em segurança à Terra”. (WARD, 2009, p.1)

A Lua seria um grande feito, analisando com os olhos do “hoje” até quase impossível de se alcançar, mais aí que está a glória das missões Apollo, a superação do quase “impossível” e a história vem para contar suas façanhas. Apesar de uma porcentagem pequena da população achar a missão um tanto “louca”, incluindo o ex-presidente Eisenhower que estava entre os críticos e céticos disse “um esforço louco para vencer uma corrida de acrobacias. Gastar \$40 bilhões para ser o primeiro a chegar à Lua é uma loucura!” (WARD, 2009, p.128). Na época Von Braun argumentou contra, dando o exemplo do voo solo de Charles Lindbergh de 1927 através do Atlântico para Paris que foi taxado como uma "acrobacia" também, “mas veja o que isso fez com a aviação.” (WARD, 2009, p.128). Ainda acrescentou que seria o investimento mais sábio que a América poderia fazer, estimulando o avanço da ciência, tecnologia e economia. “Mesmo que descobrimos que a Lua é feita de queijo verde, Apollo valeria cada centavo gasto” argumentou von Braun.” (WARD, 2009, p.129).

Mesmo o programa Apollo não tendo cem por cento da aprovação do público, o projeto seguiu em frente, Von Braun e sua equipe ficaram responsáveis pelo sistema de propulsão dos foguetes Saturno V, e daí temos o F-1 desenvolvido pela Rocketdyne, o motor que nos levou à Lua.

Os gases na saída da tubeira (bocal convergente-divergente) são expelidos a velocidades extremas, porém, uma “inconsistência” aparece quando analisamos a saída, onde com o aumento da área se tem um aumento de velocidade. Pela nossa experiência empírica vendo o escoamento de um rio, na fração onde a área é maior, temos uma determinada velocidade, seguindo o fluxo temos uma parcela na qual a área é menor e com isso, um aumento de velocidade sendo uma propriedade do fluido para manter a vazão mássica por unidade de tempo. Após isso, a área volta a aumentar novamente e a velocidade cai. É contraintuitivo pensar que a velocidade aumenta com o aumento de área, no entanto, a termodinâmica vem nos mostrar que necessariamente isso não é uma “quebra de regra”, na verdade, não há nenhuma quebra de regra, somente uma alteração na propriedade do fluido que causa esse efeito “polêmico” (YUNUS, MICHAEL, 2011).

Neste projeto estamos interessados em estudar o dimensionamento do escoamento compressível em foguetes buscando entender este fenômeno e replicando estes conceitos para questões práticas referentes a área de atuação do engenheiro químico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Antes de dar início aos estudos dos fluidos compressíveis em motores de foguete, iremos antes tratar desse sistema aplicado a motores a jato que vão nos dar uma base extremamente solida do que vamos discutir, até porque o princípio de funcionamento é o mesmo.

O sistema de um motor a jato é do tipo aberto, além de termos variação de energia, também temos variação de massa, o delta do meu saldo energético ficaria:

$$\Delta E = (E_{entra} - E_{sai})_{Q,W} + (E_{entra} - E_{sai})_{massa} \quad (1)$$

Para aplicação que vamos desenvolver será necessário derivar a equação acima em função do tempo:

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{dE_{entra}}{dt} - \frac{dE_{sai}}{dt} \right)_{Q,W} + \left(\frac{dE_{entra}}{dt} - \frac{dE_{sai}}{dt} \right)_{massa} \quad (2)$$

Esses fluxos de massas entrando e saindo no meu sistema podem conter energia tanto térmica quanto de trabalho que nada mais é o trabalho realizado pela vizinhança sobre o sistema para a massa entrar e o trabalho realizado pelo sistema para que a massa saia. Porém, iremos equacionar o trabalho em termos de propriedades associadas a substância, e não a vizinhança mecânica do sistema. Equacionando o que vamos chamar de trabalho de entrada, presumindo que o sistema do meu motor está a alta pressão e para injetar o fluido dentro desse sistema tenho que aplicar uma força, que haverá um deslocamento, que resulta em trabalho, equacionado temos:

$$W_{entra} = F * \Delta x = PA * \Delta x \quad (3)$$

$$W_{entra} = F * \Delta x = P * (A * \Delta x) \quad (4)$$

$$W_{entra} = P * (A * \Delta x) = P * V \quad (5)$$

Para o trabalho da massa que está saindo vamos chamar de trabalho de saída, é a mesma coisa:

$$W_{saída} = P * (A * \Delta x) = P * V \quad (6)$$

Essa massa que está saindo e entrando possui uma energia termodinâmica associada, sendo elas energia interna, energia potencial gravitacional, e energia cinética que equaciono da seguinte forma:

$$E = m \left(u + E_p + \frac{v^2}{2} \right) \quad (7)$$

Reescrevendo a massa:

$$E = \rho V \left(u + E_p + \frac{v^2}{2} \right) \quad (8)$$

O total de energia que entra e sai no meu sistema é a energia interna mais o trabalho:

$$\theta = E + W_{fluxo} \quad (9)$$

Substituindo e reescrevendo PV em função do volume específico:

$$\theta = m \left(u + E_p + \frac{v^2}{2} \right) + m * (P * v) \quad (10)$$

Como temos massa dos dois lados e colocando-os em evidência, identifico $u + Pv$ que é entalpia:

$$\theta = m \left(h + E_p + \frac{v^2}{2} \right) \quad (11)$$

O total de energia entrando é igual a taxa de variação da energia interna, a receita líquida (receita - despesas) é igual a taxa de variação do saldo. Para estudo de caso vamos supor que o regime é permanente, o avião onde o motor está instalado não está sofrendo variação de altura e nem ganhando velocidade, ou seja, tudo que entra é igual a tudo que sai:

$$\dot{Q}_e + \dot{W}_e + \sum_{entra} \dot{m}_k * \theta_k = \dot{Q}_s + \dot{W}_s + \sum_{sai} \dot{m}_k * \theta_k \quad (12)$$

Para calor e trabalho vamos usar a convenção Newcomen, o calor que entra do sistema na forma de energia térmica sai positivo na forma de trabalho, as parcelas de Q e W vamos rearranjar com essa lógica, visando ter o calor total que entra e o trabalho total que sai, e coloco o sinal de menos entre eles porque preciso subtrair do meu inventário, então:

$$(\dot{Q}_e - \dot{Q}_s) - (\dot{W}_s - \dot{W}_e) = \sum_{sai} \dot{m}_k * \theta_k - \sum_{entra} \dot{m}_k * \theta_k \quad (13)$$

$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum_{sai} \dot{m}_k * \theta_k - \sum_{entra} \dot{m}_k * \theta_k \quad (14)$$

Então temos:

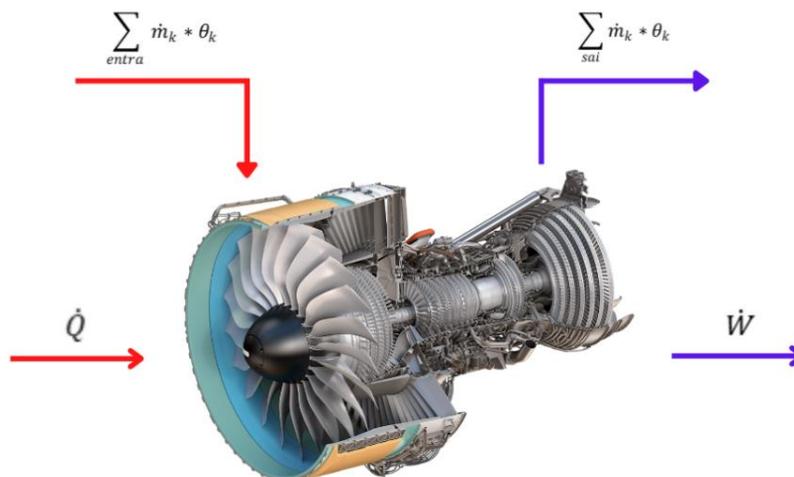


Figura 1 - Inventário de Energia(Moran,2005)

Agora sim temos condições para fazer uma análise nos motores a jato.

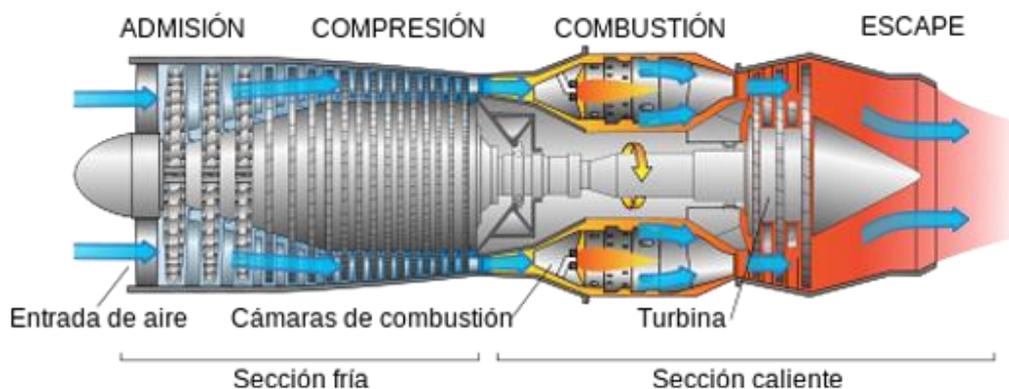


Figura 2 - Motor a jato (Moran,2005)

Da esquerda para direita temos primeiramente a aspiração do ar que é passado por um compressor de estágios múltiplos de estatores e rotores, o objeto é elevar a pressão até a pressão da entrada da câmara de combustão, o ar entra de forma externa e entra dentro dos orifícios da câmara, é misturado com combustível assim ocorrendo a combustão, nessa parte do motor tenho a maior pressão e a maior temperatura. Na sequência tenho a turbina, que a função é extrair um pouco da energia mecânica gerada da combustão para o acionamento da turbina gerando torque no eixo e acionando o compressor. Depois tenho a exaustão desses gases, onde é passado por um bocal para aceleração, ele expande e gera a força propulsiva.

Para simplificar a análise do motor, vamos supor que a combustão do combustível acontece de forma externa, dessa forma aproveitando somente o calor gerado, sem precisar fazer um balanço químico por agora, equivalendo um motor de combustão externa (motor de Stirling). O calor gerado é usado para aquecer o ar que entra no compressor e é aquecido e depois exaustado pela turbina, sendo assim o ar meu fluxo de trabalho, e iremos fazer a termodinâmica dele. Lembrando que mais adiante vamos explicar esses fenômenos aplicado a motores de foguetes, considerando a reação química e o regime não será mais permanente, o objetivo agora é entender de forma simples para depois analisar um sistema mais complexo.

Encaminhado para análise termodinâmica:

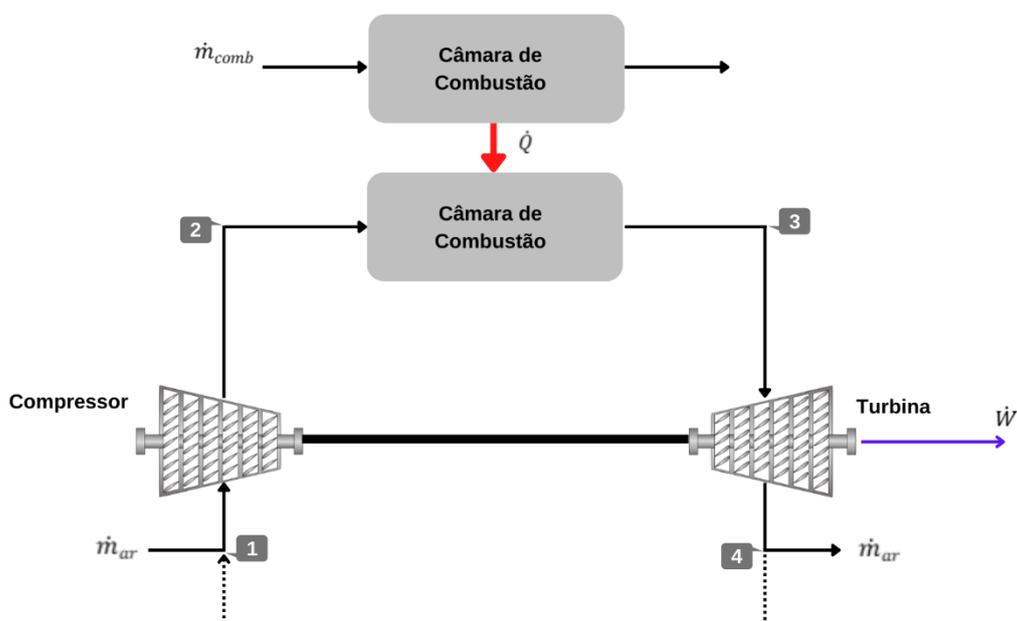


Figura 3 - Análise Termodinâmica do Motor a Jato (Moran,2005)

Determinado as propriedades de estado:

1 - 2: Temos a compressão adiabática/isentrópica do meu fluido de trabalho, entrada de trabalho vinda do eixo.

2 - 3: Absorção isobárica do calor, desprezando os atritos na minha câmara de combustão.

3 - 4: Expansão isentrópica, considerando que não há perda de calor e sem atritos.

4 - 1: Temos teoricamente o fechamento do ciclo, no sentido de que quem vai resfriar o fluído na saída para entrada no ponto dois é a própria atmosfera.

A pressão dentro da câmara de combustão é definida em projeto quando se está desenvolvendo o motor, e para efeitos de cálculos vamos usar a pressão do motor Pratt & Whitney F100 que equipou o caça Americano McDonnell Douglas F-15 Eagle, sendo ela de 20,29 bar. Vamos comparar também os dados retirados do programa da NASA EngineSim Version 1.8a que simula também o motor F100 além de fazer simulações personalizadas.

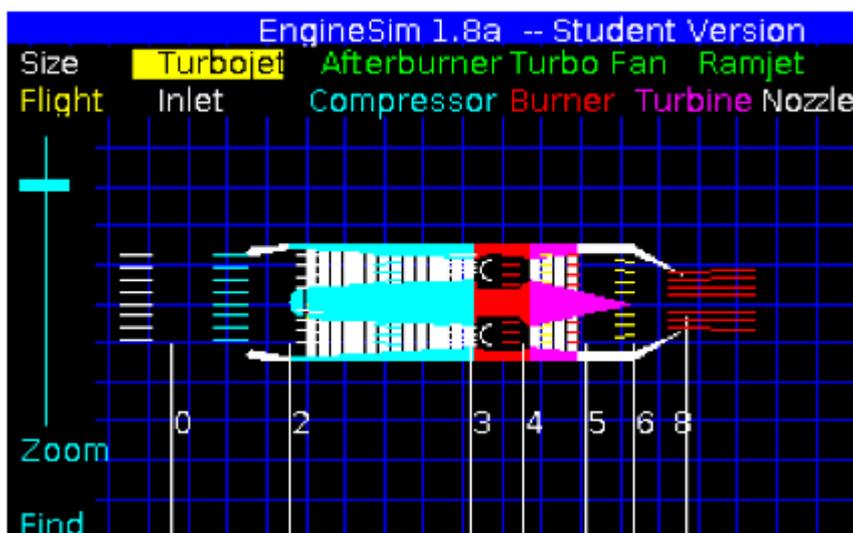


Figura 4 - Simulação Motor F100 - Fonte: NASA EngineSim

Na etapa 1-2 já temos os dados que são pressão e temperatura ambiente, porém no estágio 2-3 temos absorção de calor de forma isobárica e preciso calcular a quantidade de calor que está sendo absorvida, estabelecendo um volume de controle em torno da câmara de combustão agora vamos usar a equação de balanço de energia para um sistema aberto que foi desenvolvida anteriormente, que nesse caso não tenho trabalho entrando, somente o calor:

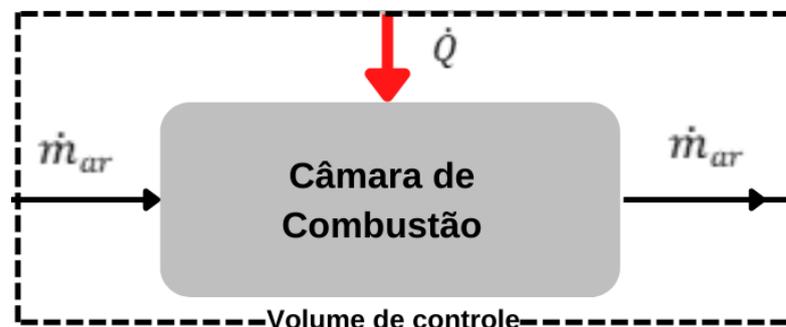


Figura 5 - VC na câmara de combustão

Teremos a seguinte equação:

$$\dot{Q} = \dot{m}_{ar} * \left[\left(h + E_p + \frac{v^2}{2} \right)_3 - \left(h + E_p + \frac{v^2}{2} \right)_2 \right] \quad (15)$$

As parcelas de energia potencial serão canceladas, e as parcelas de energia cinética será desprezada, a quantidade numérica gerada é muito pequena, tendo influência na ordem de 1 para 1000 nos resultados:

$$\dot{Q} = \dot{m}_{ar} * \left[\left(h + \cancel{E_p} + \cancel{\frac{v^2}{2}} \right)_3 - \left(h + \cancel{E_p} + \cancel{\frac{v^2}{2}} \right)_2 \right] \quad (16)$$

$$\dot{Q} = \dot{m}_{ar} * h_3 - h_2 \quad (17)$$

Analisando a parcela do combustível, precisamos equacionar o calor gerado pela combustão:

$$\dot{Q} = \dot{m}_{comb} * (\eta_{comb} * PCI_{comb}) \quad (18)$$

\dot{m}_{comb} = Vazão de combustível

η_{comb} = Fator de rendimento de combustão

PCI_{comb} = Poder calorífico inferior

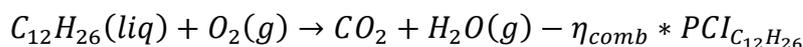
Como o calor gerado na câmara de combustão externa será o mesmo para o calor absorvido, temos:

$$\dot{Q} = \dot{m}_{comb} * (\eta_{comb} * PCI_{comb}) = \dot{m}_{ar} * (h_3 - h_2) \quad (19)$$

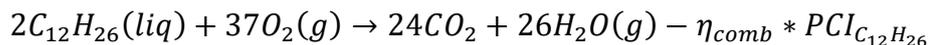
Isolando a entalpia no ponto três:

$$h_3 = h_2 + \dot{m}_{comb} / \dot{m}_{ar} * \eta_{comb} * PCI_{comb} \quad (20)$$

Utilizando querosene como combustível, iremos fazer a equação estequiométrica da combustão:



Balanceando:



Calculando a razão ar/combustível:

2 mols de querosene

Massa molar do querosene: $170,34g/mol = 0,17034kg/mol \times 2 \text{ (mols)} = 0,34068kg$

3 mols de oxigênio

Massa molar do oxigênio: $31,998g/mol = 0,031998kg/mol \times 37 \text{ (mols)} = 1,1839kg$

Cálculo da massa de ar usando a constituição química dele:

$$0,78084 * N_2 + 0,20946 * O_2 + 0,00934 * Ar = 1mol$$

$$\text{Massa molar de } N_2 = 14,007 * 2 = 28,014 \frac{g}{mol} * 0,78084 = 21,874g = 0,021874 \frac{kg}{mol}$$

$$\text{Massa molar de } O_2 = 15,999 * 2 = 31,998 \frac{g}{mol} * 0,20946 = 6,7023g = 0,0067023 \frac{kg}{mol}$$

$$\text{Massa molar } Ar = 39,948 * 0,00934 = 0,0003731 \frac{kg}{mol}$$

$$M_{total} = 0,0289494 kg$$

Passando massas obtidas para fazer a relação de 1 mol, dividiremos a massa total pelas massas molares calculadas:

$$N_2 = \frac{0,021874}{0,0289494} = 0,75559kg$$

$$O_2 = \frac{0,0067023}{0,0289494} = 0,23151kg$$

$$Ar = \frac{0,0003731}{0,0289494} = 0,012888kg$$

Totalizando 1kg

Fazendo agora o cálculo da massa de ar que contenha 1,1839kg de oxigênio:

1kg de ar \Rightarrow 0,23151kg de oxigênio

x kg de ar \Rightarrow 1,1839kg

x = 5,1138kg

Por fim, cálculo a razão ar/combustível:

$$\frac{\dot{m}_{comb}}{\dot{m}_{ar}} = \frac{0,34068}{5,1138} = 0,06662$$

Mediante todas as perdas de energia que provém da combustão, será arbitrada um rendimento de 30%, ou seja $\eta_{combustão} = 0,333$. Com os dados de pressão e temperatura ambiente na entrada e a pressão de projeto definida, com o auxílio da extensão para Excel do programa RefProp conseguimos calcular a etapa 1-2:

Legenda: Campos em preto são os valores que já temos/ Campos em roxo os valores calculados.

Tabela 1 - Propriedade de estado 1

T1	=	25	°C
P1	=	1	bar
s1	=	6,86	kJ/kg/K
h1	=	298,45	kJ/kg

Tabela 2 - Propriedade de estado 2

T2	=	424,69	°C
P2	=	20,92	bar
s2	=	6,86	kJ/kg/K
h2	=	711,82	kJ/kg

$$h_3 = h_2 + \dot{m}_{comb}/\dot{m}_{ar} * \eta_{comb} * PCI_{comb} \quad (21)$$

$$h_3 = 711,8176 + 0,06662 * 0,333 * 42,80 = 712,767 \text{ kJ/kg}$$

Obs.: Valor de PCI_{comb} obtido no manual técnico da Petrobrás.

Logo podemos calcular as etapas seguintes:

Tabela 3 - Propriedade de estado 3

T3	=	1245,69	°C
P3	=	20,92	bar
s3	=	7,76	kJ/kg/K
h3	=	1661,31	kJ/kg

Tabela 4 - Propriedade de estado 4

T4	=	436,31	°C
P4	=	1	bar
s4	=	7,76	kJ/kg/K
h4	=	724,01	kJ/kg

O consumo de combustível do F100 é de 1,807kg/s, com esse valor podemos calcular o calor absorvido.

$$\dot{Q} = \dot{m}_{comb} * (\eta_{comb} * PCI_{comb})$$

$$\dot{Q} = 1,807 * (0,333 * 42,80)$$

$$\dot{Q} = 25,654 \text{ MW}$$

Calculando o empuxo:

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{m}_{ar} * \left[\left(h + E_p + \frac{v^2}{2} \right)_{saida} - \left(h + E_p + \frac{v^2}{2} \right)_{entrada} \right] \quad (22)$$

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{m}_{ar} * (h_4 - h_1) \quad (23)$$

$$\dot{m}_{ar} = \dot{m}_{comb} / 0,06662$$

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{m}_{ar} * (h_4 - h_1) \quad (24)$$

$$25,756 - \dot{W} = \frac{1,807}{0,06662} * ((724,0126 - 298,4501) * 1000)$$

$$\dot{W} = 14,16 \text{ MW}$$

Cálculo da eficiência do motor:

$$\eta = \dot{W}/\dot{Q}$$

$$\eta = 55,18\%$$

Comparando os valores calculados com os dados da simulação da NASA:

Tabela 5 - Comparação simulação x Dados NASA

	Valores Calculados	Dados NASA
Temperatura 2 - Entrada Câmara de Combustão	424,69 °C	421,85 °C
Temperatura 3 - Saída Câmara de Combustão	1245,69 °C	1114,85 °C
Eficiência do Motor	55,18%	51,60%

A primeira formula a ser deduzida é o cálculo da velocidade, aplicando a primeira lei entre a seção de entrada e saída como foi feito no capítulo anterior de motores a jato:

$$\left(h_e + E_{p_e} + \frac{v_e^2}{2}\right) = \left(h_s + E_{p_s} + \frac{v_s^2}{2}\right) \quad (25)$$

Desprezando as componentes gravitacionais tanto na entrada como saída, e cancelando a velocidade na entrada por ser igual a zero, temos:

$$\left(h_e + \cancel{E_{p_e}} + \cancel{\frac{v_e^2}{2}}\right) = \left(h_s + \cancel{E_{p_s}} + \frac{v_s^2}{2}\right) \quad (26)$$

$$h_e = h_s + \frac{v_s^2}{2} \quad (27)$$

$$h_e - h_s = \frac{v_s^2}{2} \quad (28)$$

$$v_s^2 = 2 * (h_e - h_s) \quad (29)$$

$$v_s = \sqrt{2 * (h_e - h_s)} \quad (30)$$

Escrevendo as entalpias em função de C_p :

$$V_{saída} = \sqrt{2} * C_p(T_{entrada} - T_{saída}) \quad (31)$$

Segunda fórmula que será usada é para cálculo da temperatura nas seções “x”, levando em conta que o escoamento seja isentrópico e que o gás seja perfeito. Utilizando a equação de Gibbs, porém expressa em função da entalpia e não da energia interna:

$$T \cdot ds = dh - v \cdot dP \quad (32)$$

Por definição o calor específico a pressão constante é:

$$C_p = \frac{dh}{dT} \quad (33)$$

Então:

$$dh = C_p \cdot dT \quad (34)$$

Usando a equação de estado de um gás ideal:

$$Pv = RT \quad (35)$$

$$v = \frac{R \cdot T}{P} \quad (36)$$

Substituindo na equação de Gibbs temos:

$$ds = C_p \cdot \frac{dT}{T} - R \cdot \frac{dP}{P} \quad (37)$$

Integrando:

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T C_p \cdot \frac{dT}{T} - \int_{P_0}^P R \cdot \frac{dP}{P} \quad (38)$$

Como R é uma constante irá sair da integral:

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T C_p \cdot \frac{dT}{T} - R \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (40)$$

Como o processo é isentrópico entalpia é igual 0, C_p para um gás perfeito é constante:

$$C_p \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = R \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (41)$$

Rearranjando:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{R}{C_p}} \quad (42)$$

Reescrevendo a fórmula utilizado k :

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad (43)$$

A planilha foi teorizada usando princípios puramente termodinâmicos desenvolvidos em sala de aula aplicados a escoamentos compreensíveis. O usuário irá interagir somente com os parâmetros de projeto e a planilha irá fazer todas as interações e cálculos, apresentando dados teóricos para alcançar velocidades de escoamento altas e rendimentos o mais eficientes possível.

Primeira seção da planilha é onde o usuário irá definir parâmetros de projeto, em específico da câmara de combustão, como pressão, temperatura, a variação de pressão antes da garganta e pós garganta, pressão de saída, sabendo que existe motores que trabalham a pressão atmosférica, e motores que operam no vácuo. Na seção logo abaixo irá definir qual tipo de combustível o motor usará, sendo possível alterar a proporção entre as misturas.

Na seção a direita está a tabela onde ocorre todos os cálculos, a 1º coluna funciona como se fosse um dt , onde a cada avanço do meu sistema tenho dados de acordo com a variação das propriedades termodinâmicas e físicas, 2º coluna tenho a pressão, no qual a variação da mesma é definida nos parâmetros, 3º coluna a temperatura que é calculada pela fórmula de Gibbs

rearranjada no capítulo anterior, 4º coluna é uma divisão de P/P_0 para deixar mais simples o cálculo nas fórmulas que se utiliza dessa divisão, na 5º coluna temos a densidade que é calcula pela extensão do programa REFPROP para Excel, a sintaxe é expressa da seguinte forma “Density(fluido; "Propriedade Termodinâmica"; "SISTEMA DE UNIDADES"; Propriedade 1; Propriedade 2)”, na 6º, 7º e 8º coluna temos o cálculo dos calores específicos (C_p , C_v , k) usando também a extensão do REFPROP, 9º coluna temos o cálculo da velocidade usando a primeira lei da termodinâmica expressa no capítulo anterior, na 10º coluna a velocidade do som sendo calculada pela definição, 11º coluna cálculo do número de Mach calculada também pela definição e na 12º o cálculo da área usando a definição de vazão mássica discuto no capítulo anterior.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	
1						null	bar	°C	bar	Kg/m3	kJ/Kg-K	kJ/Kg-K	null	m/s	m/s	null	m2	m	cm		
2			Parâmetros de Projeto																		
3			P_0	=	200	bar															
4			P	=	1	bar															
5			T_0	=	1000	°C															
6			\dot{m}	=	3	Kg/s															
7			dP	=	1	bar															
8			dP	=	0,2	bar															
9			ρ_0	=	51,3296	Kg/m3															
10			$P_{critica}$	=	111,87	bar															
11			s_0	=	6,955	kJ/Kg-K															
12																					
13																					
14			Combustível																		
15																					
16			Comp. 1	=	methane	0,22															
17			Comp. 2	=	oxygen	0,78															
18			Comb.G	=	methane;0,22;oxygen;0,78																
19			R	=	0,287	kJ/Kg-K															
20																					
21																					
22																					
23																					
24																					
25																					
26																					
27																					
28																					

Figura 6 – Planilha- Fonte: Dos autores

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Utilizando a ferramenta de gráficos do Excel, foi plotada uma curva axial da área da tubeira do motor utilizando a área em função de x :

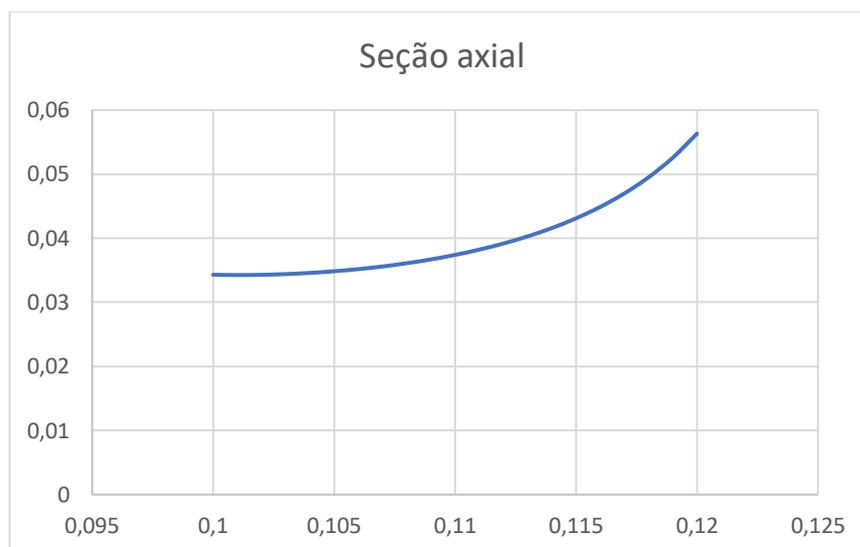


Figura 7 - Seção axial do motor
Fonte: Dos autores

Para gerar a área do bocal em 3D, o programa SolidWorks solicita coordenadas xyz para criar a curva, será usado os dados da densidade e área e utilizando as ferramentas o bocal é plotado. Partindo da premissa onde se tem parâmetros iniciais de projeto, como pressão da câmara de combustão, pressão de saída que podemos deduzir a pressão atmosférica (1 bar), de exemplo foi usado parâmetros de operação do motor Raptor da Space X (Fonte: Space X):

Tabela 6 – Parâmetros de Projeto

Pressão Câmara de Combustão	300 bar
Temperatura	1426,85 C°
Vazão Mássica de Combustível	931.2 kg/sec
Porcentagem de Fluxo - Metano	22%
Porcentagem de Fluxo - Oxigênio	78%

Plotando a área e função de dx , analisando temos um decaimento linear da pressão, porém o motor operando dessa forma corre o risco de ondas de choque serem geradas dentro da tubeira o que ocasiona queda de rendimento.

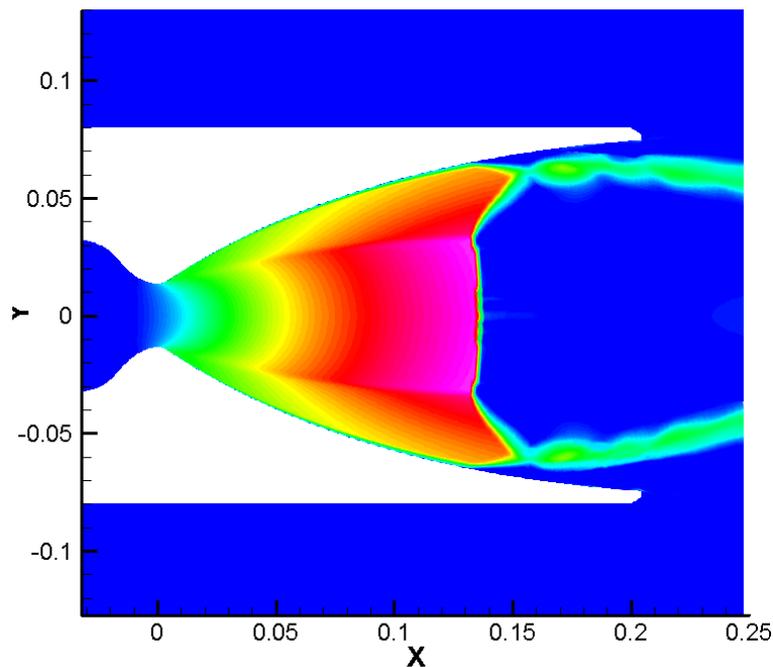


Figura 8 - Ondas de choque dentro da Tubeira
Fonte: (Moran,2005)

A solução é “jogar para fora” essas ondas de choque promovendo um decaimento mais suave da pressão após a garganta, para isso será utilizada a fórmula de pressão crítica para calcular assim simular uma queda de pressão mais suave:

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} \quad (44)$$

Para efeito de comparação, com auxílio da planilha gerada com parâmetros de projeto do motor raptor, temos as seguintes áreas:

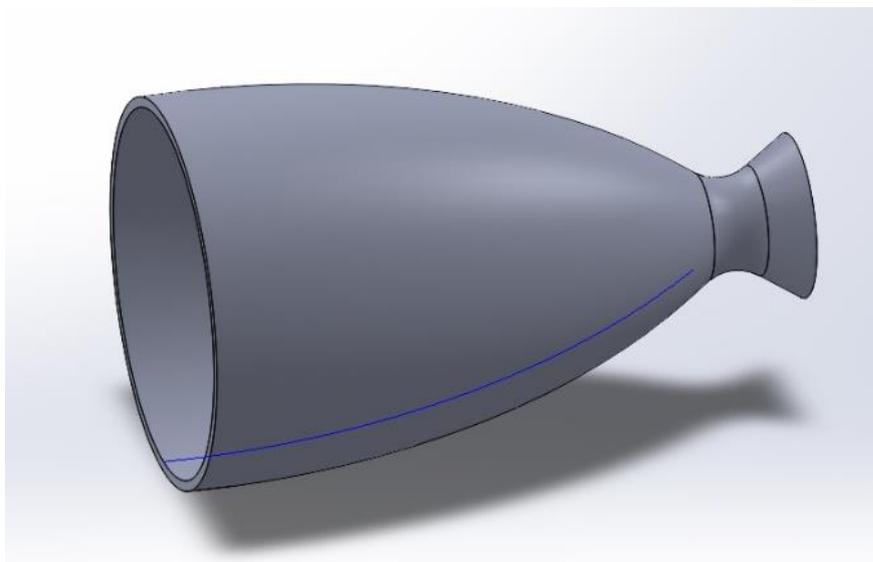


Figura 9 - Pressão linear((Moran,2005)

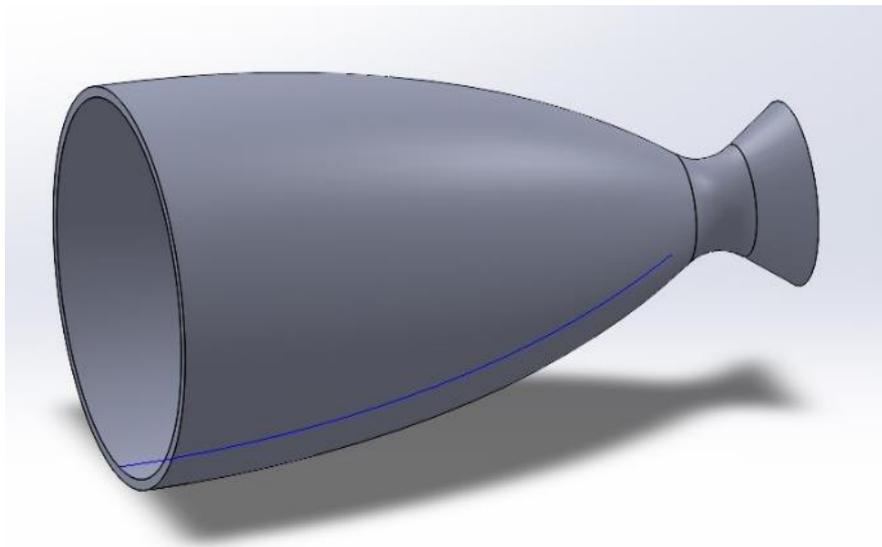


Figura 10 - Pressão "suavizada" (Moran,2005)

Percebesse que após a garganta se tem um aumento exponencial da área seguindo o parâmetro de projeto a pressão constante, diferente da seção com parâmetro de projeto que evite ondas de choque, por isso se faz necessário o cálculo da pressão crítica e a partir desse ponto projetar a queda da pressão mais leve. Segue abaixo decaimento da pressão com e sem o “suavizamento”:

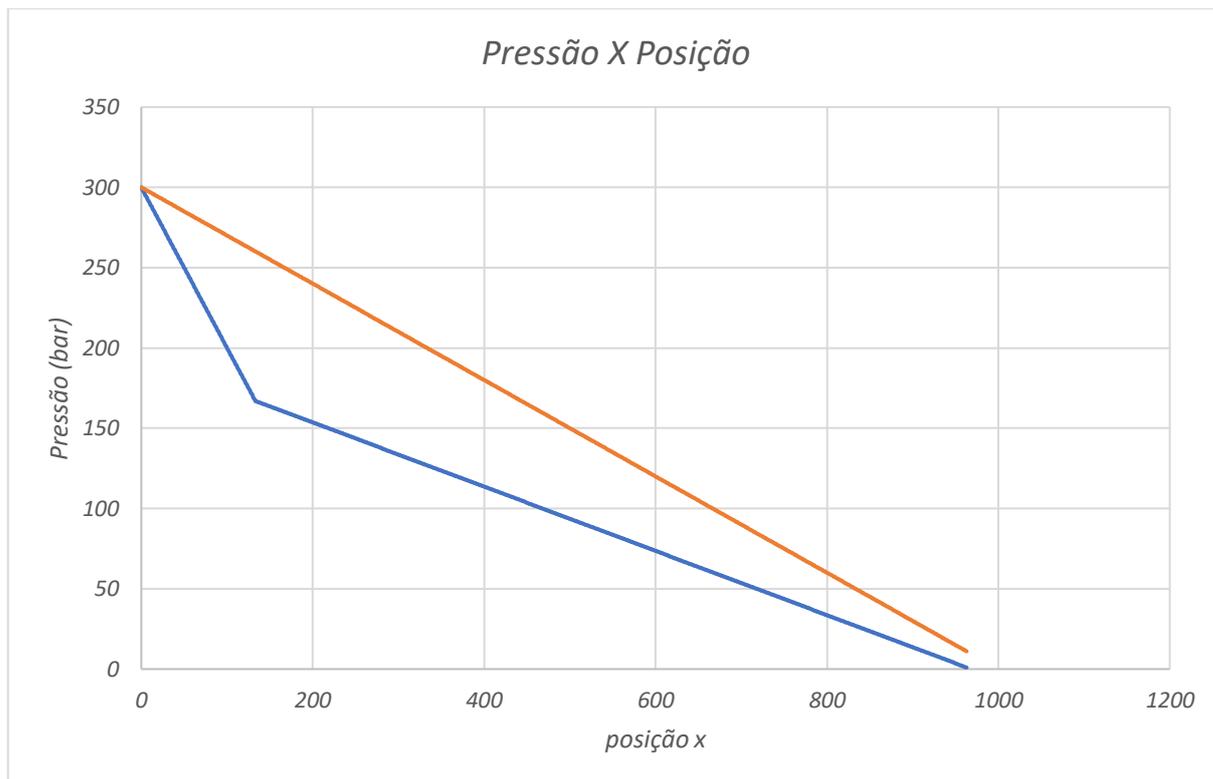


Figura 11 - Gráfico Pressão
Fonte: Dos autores

Com o auxílio do software ANSYS foram feitas simulações dos dois bocais:

Ansys
2022 R2
STUDENT

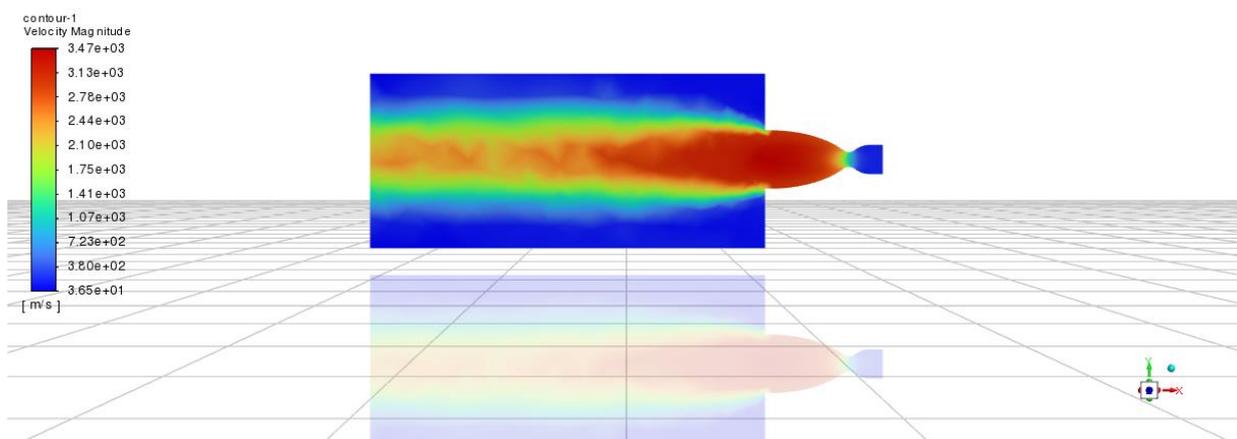


Figura 12 - Simulação Pressão Linear

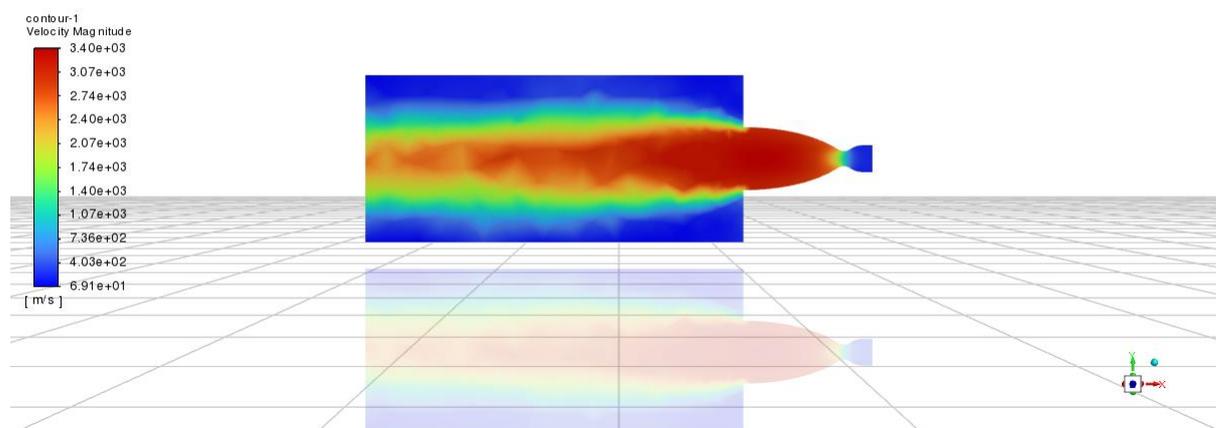


Figura 13 - Simulação Pressão "Suavizada"

Interessante de se notar é que o bocal com decaimento linear mesmo tendo uma leve velocidade máxima maior, a extensão da pluma de velocidade do bocal com decaimento suave é superior, indicando que esse formato consegue “jogar para mais longe” a pluma.

4. CONCLUSÃO

Os objetivos deste trabalho eram de fornecer uma sustentação teórica e experimental que permitisse estabelecer e avaliar as propriedades de um escoamento compressível aplicada a motores de foguetes. Neste contexto, o trabalho focou em uma ferramenta experimental, que permitisse avaliar o escoamento e gerar a seção de saída da tubeira.

O modelo teórico criado em Excel apresentou ser uma excelente ferramenta para cálculo da área da tubeira, estando em concordância com os resultados obtidos e partir desses resultados experimentais verificou-se que a geometria dos bocais tem efeito direto sobre a sua eficiência.

A partir da técnica de Schilieren foi possível comprovar a presença de ondas de choque pós-garganta, que contribuem para as irreversibilidades associadas ao escoamento, e como a suavização da pressão ajuda a diminuir esses efeitos. Os resultados obtidos com os cálculos foram satisfatórios, foi possível também com a execução do trabalho, reafirmar conceitos encontrados na literatura. Baseando-se nos estudos realizados para o desenvolvimento deste projeto de graduação, pode-se propor os seguintes trabalhos para serem desenvolvidos no futuro:

- Aplicação dos conceitos para turbinas geradoras de energia.
- Desenvolvimento de software para estudo acadêmico, não comercial.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

AGÊNCIA ESPACIAL BRASILEIRA. *Benefícios da exploração espacial. Agência Espacial Brasileira*. 2020. Disponível em: <Benefícios da exploração espacial — Português (Brasil) (www.gov.br)>. Acesso em: 15 ago. de 2021.

ALTAFINI, Carlos Roberto. *Simulação do escoamento Compressível de Gases Através do Escoamento de Água com Superfície Livre*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 1980.

FELIX, Anderson Barboza; ROCON, Leonardo Quintino. *Modelo Matemático Do Processo Termodinâmico De Um Motor Pulso Jato*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2008.

WYLEN, G VAN; SONNTAG, R; BORGNAKKE ;C.. *Fundamentos da Termodinâmica Clássica*. 4. ed. São Paulo Bluccher 1995.

GOMEZ, Diego Alvim. *Análise do Escoamento Compressível de Gás Natural em Espaços Anulares com Restrições para a Elevação de Petróleo*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

MORAN, M., SHAPIRO, H.; MUNSON, B; DEWITT;D.. *Introdução a engenharia de sistemas térmicos*. 1. ed. Rio de Janeiro, LTC 2005.

MEIRA, Rodrigo Lima. *Modelagem e Simulação de Escoamento Compressível na Presença de Incertezas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2016.

MICHAEL, A. BOLES; YUNUS, A. ÇENGEL. *Termodinâmica*. 7. ed. New York: The McGraw-Hill Companies, 2011.

NECKEL, André Luiz. *Influência da Geometria Sobre o Rendimento de Bocais Injetores de Turbinas Tesla no Escoamento Compressível Supersônico*. Dissertação de Pós-Graduação, Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, 2013.

PALLARDY, RICHARD. *Otto von Guericke. Encyclopedia Britannica*. 2021. Disponível em: < <https://www.britannica.com/biography/Otto-von-Guericke> >. Acesso em: 14 out. de 2021.

SELEGHIM, PAULO. *Entendendo os Motores de Foguetes*. Youtube. São Paulo, 2020. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=Fkhjow3bwX0>>. Acesso em: 16 de ago. de 2021.

WANDERLEY, Ricardo Ramos. *Modelagem de Escoamento Compressível de CO₂ Supercrítico com Detecção de Vazamentos via Preditor Estocástico ARX-MIMO*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

WARD, BOB. Dr. Space: *The Life of Wernher von Braun*. 1. Ed. EUA: Naval Institute Press, 2009.

WOODS, W. DAVID. *NASA Saturn V 1967-1976 (Apollo 4 to Apollo 17 & Skylab) Owners' Workshop Manual*. UK, Haynes 2016.