

1º Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica do Instituto Nacional de Tecnologia

Resumos Expandidos



Agosto – 2012
Rio de Janeiro

**Livro de Resumos Expandidos do 1º Encontro de Iniciação Científica e
Tecnológica do Instituto Nacional de Tecnologia**

Weber Friederichs Landim de Souza
Editor

Instituto Nacional de Tecnologia

Direção

Domingos Manfredi Naveiro

Coordenação Geral Regional do Rio de Janeiro

Carlos Alberto Marques Teixeira

Coordenação de Gestão de Contratos e Convênios

Haroldo de Jesus Clarim

Coordenação de Articulação e Representação Institucional

Andréa Lessa da Silva Costa

Coordenação de Desenvolvimento Tecnológico

Paulo Gustavo Pries de Oliveira

Coordenação de Tecnologias Aplicadas

Antonio Souto de Siqueira Filho

Coordenação de Engenharias

Ieda Maria Vieira Caminha

Coordenação de Gestão Administrativa

Maria Marta Gomes de Sousa

Coordenação de Logística e Infraestrutura

Guilherme Assunção de Goes

Coordenação Geral Regional do Nordeste

André Galembeck

1º Workshop de Competências Institucionais

1º Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica do Instituto Nacional de Tecnologia

Comitê Organizador do Evento

PRESIDENTE DE HONRA

ABRAHÃO IACHAN

PRESIDENTE

DOMINGOS MANFREDI NAVEIRO

COLABORADORES

Cassio Barbosa (DEMP)

Claudia Maria Luz Lapa Teixeira (DIEN)

Fabiana M. Teixeira Mendes (DCOR)

Fabio Moyses Lins Dantas (DPCM)

Jorge Pereira da Silva (DCOM)

Luiz Carlos do Carmo Motta (DVDI)

Maria Tereza Garcia Duarte (DIES)

Marize Varella de Oliveira(DPCM)

Maurício Moutinho da Silva (DIES)

Olga Baptista Ferraz (DCOR)

Paulo Antonio de Souza Chacon (DINT)

Ricardo Santo Bonelli (DCOR)

Valéria Figueiredo Felisbino Barbosa (DCOR)

Programas Institucionais de Iniciação Científica (PIBIC) e em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI)

Coordenador de Iniciação Científica

Dr. Weber Friederichs Landim de Souza

Comitê Institucional de Iniciação Científica e Tecnológica

Dr. Fábio Bellot Noronha

Dra. Maria Cristina P. L. Zamberlan;

Dr. Paulo Gustavo Pries de Oliveira

Dra. Valéria Gonçalves Costa

Dr. Weber Friederichs. Landim de Souza

Chamada PIBIC/INT/CNPQ 2011-2012

Comitê Externo de Seleção

Prof^a. Dra. Lisiane Veiga Mattos (UFF);

Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges (IME)

Comitê Externo de Avaliação

Prof. Dr. Bastiaan A. Knoppers (UFF)

Dr. Marcelo D. Almeida (Inmetro)

Prof^a. Dra. Viviane G. Teixeira (UFRJ)

Prof. Dr. Wilson Thadeu Valle Machado (UFF)

Chamada PIBITI/INT/CNPQ 2011-2012

Comitê Externo de Seleção

Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges (IME)

Prof. Dr. Wilson Thadeu Valle Machado (UFF).

Comitê Externo de Avaliação

Prof. Dr. Bastiaan A. Knoppers (UFF)

Dr. Marcelo D. Almeida (Inmetro)

Prof^a. Dra. Viviane G. Teixeira (UFRJ)

Prof. Dr. Wilson Thadeu Valle Machado (UFF)

Apresentação

No ano de 2011 a direção do Instituto Nacional de Tecnologia decide reforçar sua atuação na formação de recursos humanos criando a Coordenação de Iniciação Científica e Tecnológica responsável pela implementação dos programas institucionais de Iniciação Científica e de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação.

O presente livro de resumos expandidos representa parte dos produtos oriundos das chamadas PIBIC/INT/CNPq 2011-2012 e PIBITI/INT/CNPq 2011-2012, além da produção, ao nível de iniciação, dos bolsistas atuando no INT por outras fontes de fomento.

Desta forma, O INT procura contribuir a formação de estudantes de graduação, visando o despertar da vocação científica e tecnológica e contribuir para a formação de recursos humanos para a pesquisa aplicada, além de estimular pesquisadores produtivos a envolverem alunos de graduação nas atividades científica e tecnológica.

Este primeiro evento, “1º Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica do Instituto Nacional de Tecnologia”, ocorre como parte das apresentações em painéis do Primeiro Workshop de Competências Internas (1º WCI) em 14 e 15 de Agosto de 2012.

Programação



| PRIMEIRO DIA - 14 DE AGOSTO DE 2012 | | | | |
|-------------------------------------|-------------|--------------------------|--|--|
| Hora | Tempo (min) | Horário | Pessoas | Focos de atuação/Tema |
| 09:00 | 15 | Abertura Primeiro Dia | Domingos | Linhas emergentes - Ação transversal em biocombustíveis oriundos de microorganismo - Competências, obtenção, tratamento, caracterização, perspectivas. Coord. Mesa Antônio Souto |
| 09:15 | 15 | O WCI | Fabio Dantas | |
| 09:30 | 15 | Apresentador 1 | Claudia Teixeira | |
| 09:45 | 15 | Apresentador 2 | Marcia Luterbach | |
| 10:00 | 15 | Apresentador 3 | Viridiana Leitão | |
| 10:15 | 20 | Debate | | |
| 10:35 | 15 | Coffee Break | | |
| 10:50 | 15 | Apresentador 1 | Fabio Belott | Energias Renováveis - Ação transversal visando a produção completa de células combustíveis de hidrogênio - Competências, pesquisas, obtenção, materiais, caracterizações, aplicações, perspectivas. Coord. Mesa Paulo Gustavo |
| 11:05 | 15 | Apresentador 2 | Mauricio Henriques | |
| 11:20 | 15 | Apresentador 3 | José Carlos Rocha | |
| 11:35 | 15 | Apresentador 4 | Marcelo Schwob | |
| 11:50 | 20 | Debate | | |
| 12:10 | 15 | Almoço | | |
| 13:30 | | APRESENTAÇÃO DE PÔSTERES | | |
| 14:00 | 15 | Apresentador 1 | Valéria Said | Petróleo, Gás & Petroquímica - Ação transversal em motores de combustão interna - Competências, novos combustíveis, novos materiais, análise de resíduos, análise de matéria-prima, corrosão gerada pelos novos combustíveis, perspectivas. Coord. Mesa Lúcia Appel |
| 14:15 | 15 | Apresentador 2 | Marcia Oliveira | |
| 14:30 | 15 | Apresentador 3 | Weber Landim | |
| 14:45 | 15 | Apresentador 4 | Eduardo Cavalcanti | |
| 15:00 | 20 | Debate | | |
| 15:20 | 20 | Coffee Break | | |
| | | Mesa redonda | Paulo Chacon, Sonia Coelho, Telma Oliveira, Gabriela, José Carlos M. Rocha, Carlos A. Teixeira (Coord. Mesa) | Políticas públicas, relacionamento com clientes externo e sistemas internos de gestão |
| 15:40 | 01:20 | | | |
| 17:00 | | Fim primeiro dia | | |



| SEGUNDO DIA - 15 DE AGOSTO DE 2012 | | | | |
|------------------------------------|-------------|--------------------------|---|---|
| Hora | Tempo (min) | Horário | Pessoas | Focos de atuação/Tema |
| 09:00 | 15 | Abertura Segundo dia | Olga Ferraz | Saúde - Ação transversal em próteses - Competências, pesquisas, produção, inovação, avaliação, certificação de produtos, perspectivas. Coord. Mesa Gláucia Barbosa |
| 09:15 | 15 | Apresentador 1 | Marize Varella | |
| 09:30 | 15 | Apresentador 2 | Ieda Caminha | |
| 09:45 | 15 | Apresentador 3 | Jorge Lopes | |
| 09:50 | 15 | Apresentador 4 | Edir Evangelista | |
| 10:05 | 20 | Debate | | |
| 10:25 | 15 | Coffee Break | | |
| 10:40 | 15 | Apresentador 1 | Fabio Dantas | Linhas emergentes - Ação transversal em nanotecnologia voltado à produção de superfícies inteligentes - Competências, pesquisas, inovação, perspectivas. Coord. Mesa Tereza Duarte |
| 10:55 | 15 | Apresentador 2 | Fabiana Mendes | |
| 11:10 | 15 | Apresentador 3 | Paulo Gustavo | |
| 11:25 | 15 | Apresentador 4 | Luiz Carlos | |
| 11:40 | 20 | Debate | | |
| 12:00 | 15 | Almoço | | |
| 13:30 | | APRESENTAÇÃO DE PÔSTERES | | |
| 14:00 | 15 | Apresentador 1 | Lúcia Appel | Química Verde - Ação transversal na transformação da biomassa para obtenção produtos substitutos de matérias-primas de origem fóssil - Competências, pesquisas, processos, caracterizações, aplicações, perspectivas. Coord. Mesa Valéria Figueiredo |
| 14:15 | 15 | Apresentador 2 | Marco Fraga | |
| 14:30 | 15 | Apresentador 3 | Alexandre Gaspar | |
| 14:45 | 15 | Apresentador 4 | Simone Chiapeta | |
| 15:00 | 15 | Apresentador 5 | Elizabeth Figueiredo | |
| 15:15 | 25 | Debate | | |
| 15:40 | 15 | Coffee Break | | |
| 15:55 | 10 | Apresentador 1 | Saul Mizrahi | Tecnologias Sociais - Ação transversal no desenvolvimento do Núcleo regional de tecnologias assistivas do INT - MCTI. Coord. Mesa Márcio Montano |
| 16:05 | 10 | Apresentador 2 | Cristina Zamberlan | |
| 16:15 | 10 | Apresentador 3 | Andrea Lessa | |
| 16:25 | 10 | Debate | | |
| | | Mesas redonda | Guilherme Goes, José Gabriel Amorim, Fabio Dantas, Andrea Lessa (Coord. Mesa) | Perspectivas para o INT: (1) Recursos Humanos - Como impedir a perda de talentos? (2) Infraestrutura - Novo Espaço Externo- O que precisamos? (3) WCI 2014 |
| 16:35 | 00:55 | | | |
| 17:30 | | Encerramento do Evento | | |



Primeiro Workshop de Competências Internas do INT
Primeiro Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica do Instituto Nacional de Tecnologia
14 e 15 de Agosto de 2012

| | | |
|-----------------------|--|--------|
| 1 º D I A | 1 Diversidade de Microrganismos Relacionados à Biocorrosão em Amostras de Etanol Viviane Oliveira et al. | |
| | 2 A produção de biocombustíveis no contexto dos BRICS: um breve panorama em propriedade industrial Paulo Antonio de S. Chacon e Fabiola Pereira de Castro | |
| | 3 Produção biológica de hidrogênio por bactérias fermentativas utilizando glicerina como substrato Raul Chiaro dos Santos et al. | PIBITI |
| | 4 Efeito de diferentes pré-tratamentos do inóculo para a produção de biohidrogênio utilizando xilose como substrato Stella Buback dos Santos et al. | |
| | Avaliação do efeito do tempo e da velocidade de agitação lenta na floculação de <i>Chlorella vulgaris</i> mediada por triturado de sementes de <i>Moringa oleifera</i> Filocomo, D. et al. | |
| | 6 Caracterização química do bagaço e palha de cana-de-açúcar e da mistura de ambos antes e após pré-tratamento hidrotérmico Alessandra Dias Barbosa Praxedes Moraes et al. | PIBIC |
| | Vida de Prateleira e Avaliação dos Níveis de Contaminação de Diesel SS00, Biodiesel Metílico de Soja e de Misturas B5 e B20 Armazenados em 7 Recipientes de Aço por 120 dias no Sul do Brasil Eduardo H. de S. Cavalcanti et al. | |
| 2 º D I A | 8 Avaliação da eficiência do pré-tratamento hidrotérmico na hidrólise enzimática da biomassa de cana-de-açúcar (bagaço e palha) Maria Cristina Silva et al. | |
| | 9 Avaliação do efeito dos pré-tratamentos por explosão a vapor e hidrotérmico através de análise estrutural e morfológica da biomassa lignocelulósica Anna Beatriz Nunes Barroso et al. | PIBITI |
| | 10 Recuperação de açúcares de misturas de palha e bagaço de cana de açúcar, via pré-tratamento ácido, visando à obtenção de bioetanol Rondinele de Oliveira Moutta et al. | PIBITI |
| | 11 Avaliação de estratégia de floculação de <i>Dunaliella tertiolecta</i> com <i>Moringa oleifera</i> . Ana Lucia Barbosa de Souza et al. | |
| | 12 <i>Chlorella vulgaris</i> para a produção de biodiesel: avaliação de diferentes métodos de extração e condições de cultivo para a obtenção de lipídios totais e t Moreira, D.M et al. | PIBITI |
| | Avaliação das potencialidades da microalga <i>Tetraselmis cf. gracilis</i> para a produção de biodiesel: crescimento em diferentes salinidades e seu conteúdo 13 em lipídios totais Kirsten, F. V. et al. | PIBITI |



INSTITUTO
NACIONAL DE
TECNOLOGIA



Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação



Primeiro Workshop de Competências Internas do INT
Primeiro Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica do Instituto Nacional de Tecnologia
14 e 15 de Agosto de 2012

Petróleo, Gás e Petroquímica

1
o
D
I
A

1 Avaliação Comparativa da Resistência à Corrosão de Filmes de DLC (Diamond – Like Carbon) depositados em Aço AISI 4340
Ricardo S. Bonelli et al.

2 Corrosão do Aço P-110 devido à Contaminação por CO₂ de um fluido de completção base cloreto de sódio
Susana Modiano et al.

3 Análise Comparativa de Aços Inoxidáveis Usados para Produção de Petróleo m Águas Profundas
Cássio Barbosa et al.

4 Determinação da distribuição por átomos de carbono em petróleo e em frações pesadas de petróleo por cromatografia gasosa
Adriana Palmeiro de Vasconcelos et al.

Caracterização por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) de catalisadores de ácido fosfomolibdico modificados por Césio e Vanádio,
5 catalisadores de Ferro e materiais implantados com Titânio; Uso do software CasaXPS
Lourenço de C. Andrade e Fabiana M. T. Mendes



2
o
D
I
A

6 Especificação de Compostos de Enxofre em Derivados Leves de Petróleo (que destilam até 230°C) por Quimiluminescência Seletiva de Enxofre
Adriana Palmeiro de Vasconcelos et. al.

7 Análise de Destilação Simulada de petróleo e derivados por cromatografia gasosa de alta resolução – HT 750
Adriana Palmeiro de Vasconcelos et al.

8 Prospecção Tecnológica: uso do CO₂ para a formação de gás de síntese
Kamila Felisardo de Farias et al.



9 Preparo e Caracterização de Catalisadores de Rutênio para a Produção de Cicloexeno a partir de Benzeno para a Produção de Cicloexeno a partir de
Camila Santana Cavalcante et al.



Metodologia de análise de benzeno em óleo lubrificante por GC-MS modo SIM com amostragem por headspace

10 Marcos Gaertner Brasil e Claudete Norie



INSTITUTO
NACIONAL DE
TECNOLOGIA





Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação



Primeiro Workshop de Competências Internas do INT
Primeiro Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica do Instituto Nacional de Tecnologia
14 e 15 de Agosto de 2012

Química Verde

| | |
|-----------------------|---|
| 1 º D I A | 1 A análise de nitrato em águas naturais por cromatografia de íons: oportunidades e limitações Nátalia S. de Lima et al. |
| | 2 O impacto dos fluxos de nutrientes da monocultura da cana de açúcar e de efluentes domésticos: sistema lagunar Mundau-Manguaba Weber F. Landim de Souza et al. |
| | 3 A espectrometria de fluorescência de raios x como análise de triagem para a determinação de metais dissolvidos em águas naturais Bíaucia G. M. M. dos Santos et al. |
| 2 º D I A | 4 Biocompósitos de Ecobras™ com Vermiculita  Aline Leonardo China et al. |
| | 5 Produção de carotenoides por <i>Isochrysis galbana</i> em duas intensidades de luz Sabrina da Silva Mesquita et al. |
| | 6 Prospecção Tecnológica: uso do CO ₂ para a formação de gás de síntese  Kamila Felisardo de Farias et al. |



INSTITUTO
NACIONAL DE
TECNOLOGIA



Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação



Primeiro Workshop de Competências Internas do INT
Primeiro Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica do Instituto Nacional de Tecnologia
14 e 15 de Agosto de 2012

Saúde

1
º

D
I
A

- 1 Determinação de furfural em cachaças utilizando espectrofotometria em fluxo
Rodrigo F. M. Freitas et al.
- 2 Desenvolvimento de nanomateriais associados a antibióticos e peptídeos para regeneração óssea e tratamento de processos infecciosos
Izami Rezende Junior et al.
- 3 Estudo em câmara de mistura para predição de parâmetros de processamento em extrusora mono-rosca
Lucyenne da Silva Barbosa et al.
- 4 Obtenção de nanopartículas a base de gelatina (Tipo A e B) e extrato de ficobiliproteínas de Nostoc PCC9105 para desenvolvimento de um novo produto
Thais Souza Passos et al.
- 5 Cigarro eletrônico versus cigarro tradicional: impressão digital com ultra resolução e precisão através de FT-MS
Simone C. Chiapetta et al.
- 6 Desenvolvimento de Titânio Nanoestruturado por Extrusão Angular em Canal para Implantes Cirúrgicos
Cássio Barbosa et al.
- 7 Ocorrência de Falhas Prematuras em Implantes Ortopédicos no Brasil
Ibrahim Abud et al.
- 8 Avaliação do Perfil de Degradação do Cigarro Eletrônico
Telma F. Fernandes et al.
- 9 Identificação e Comparação dos Compostos Orgânicos Voláteis presentes na Fumaça do Cigarro Comercial, Cigarro Monitor e Eletrônico
Lucas Junqueira de Carvalho et al.
- 10 Desenvolvimento de metodologia analítica para a quantificação de furosemida em fórmulas magistrais
Marcela Mayra Moreira Carletto et al.



Primeiro Workshop de Competências Internas do INT
Primeiro Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica do Instituto Nacional de Tecnologia
14 e 15 de Agosto de 2012

Saúde

- 11 Quantificação de nicotina em cigarros para verificação da homogeneidade do fumo na produção de cigarros
Adriana F. Ferreira et al.
- 12 Revestimento de substratos de titânio por método biomimético para implantes cirúrgicos
Aline Cecília C. Moreira et al.
- 13 Estudo do processo sol-gel e metalurgia do pó para componentes de titânio visando aplicações em bioengenharia
Gonzaga, F.M. Et al.
- 14 Estudo preliminar do regime de fumar na região central da cidade do Rio de Janeiro
Simone C. Chiapetta et al.
- 15 Estudo das variáveis que influenciam a estabilidade do carbamato de etila em meio etanólico na análise de cachaça
Euliane Correia Costa de Jesus et al.
- 16 Avaliação do Perfil de Degradação do Cigarro Eletrônico
Telma F. Fernandes et al.
- 17 Identificação e Comparação dos Compostos Orgânicos Voláteis presentes na Fumaça do Cigarro Comercial, Cigarro Monitor e Eletrônico
Lucas Junqueira de Carvalho et al.
- 18 Avaliação do Potencial de *Pleurotus ostreatus* INCQS 40310 na Degradação do herbicida Atrazina
Thays de Souza Carvalho et al.
- 19 Avaliação entre metodologias para adsorção de permetrina em tecidos de algodão
Tayene Gaspar Martins et al.
- 20 Otimização multivariada de parâmetros cromatográficos para determinação de furfural em vinho branco por CLAE-DAD
Joana Paula M. Carletto, Simone C. Chiapetta e Ricardo J. Cassella





INSTITUTO
NACIONAL DE
TECNOLOGIA



Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação



Primeiro Workshop de Competências Internas do INT
Primeiro Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica do Instituto Nacional de Tecnologia
14 e 15 de Agosto de 2012

Outros

1

9

D

I

A

1 Uma fonte de cloro alternativa para a reação de Determinação de nitrogênio amoniacal pelo método azul de indofeno
Andreza O. Braga et al.

2 Desenvolvimento de Embalagem Valorizável para Mangas in natura
Diego dos Santos Costa et al.

3 Desenvolvimento de Embalagens Valorizáveis para Morangos
Luiz Carlos do Carmo Motta et al.

4 Desenvolvimento de Embalagem Valorizável para Uvas de Mesa Desgranadas
Vivianne Elguezabal Faria e Luiz Carlos do Carmo Motta



2

9

D

I

A

5 Validação de método para determinação de água e etanol em amostras de perfume por cromatografia gasosa com detecção por condutividade Térmica
Euliane Correia Costa de Jesus et al.

6 Desenvolvimento de Embalagem Valorizável para Mamão Papaya in natura
Karina Silveira Martins de Araujo et al.

7 Desenvolvimento de Embalagens Valorizáveis para Frutas - Caquis
Marcos Henrique Garamvolgyi e Silva et al.

8 O impacto da piscicultura de Tilápias em tanques rede: Taxas de sedimentação e razão C/N.
Alex A. Novo et al.

9 Políticas de Incentivo à Inovação Tecnológica no Brasil e a Interação de uma Instituição Científica e Tecnológica (ICT) com as Empresas do Setor Químico:
Antônio Márcio de Pádua jr. et al.



Índice

Bolsistas do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica

| | |
|---|---|
| Thays de Souza Carvalho et. al. | 2 |
| Camila S. Cavalcante et. al. | 4 |
| Alessandra Dias Barbosa Praxedes Moraes et. al. | 6 |
| Maria Cristina Silva et. al.* | 8 |

Bolsistas do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação

| | |
|--------------------------------------|----|
| Vivianne Elguezabal Faria et. al. | 11 |
| Antônio M. Pádua Jr et. al. | 13 |
| Anna Beatriz N. Barroso et. al. | 16 |
| Lourenço de Castro Andrade et. al. | 19 |
| Fabiana Vasconcelos Kirsten et. al.* | 22 |
| Raul C. dos Santos et. al. | 24 |
| Daniel M. Moreira et. al. | 25 |
| Marina Bairros Corrêa et. al. | 28 |
| Kamila F. de Farias et. al. | 30 |
| Aline Leonardo China et. al. | 32 |

Bolsistas de Outras Fontes de Fomento

| | |
|--------------------------------|----|
| Stella B. dos Santos et. al. | 35 |
| Adriana F Ferreira et. al. | 36 |
| Luiz Alberto Geaquinto et. al. | 37 |
| Rodrigo F. M. Freitas et. al. | 38 |
| Simone C. Chiapetta et. al.* | 40 |

* - Resumos com participação e apresentados por bolsistas de IC ou IT

Resumos expandidos

Bolsistas do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica

Chamada PIBIC/INT/CNPq 2011-2012

Avaliação do Potencial do Fungo *Pleurotus ostreatus* INCQS 40310 na Degradação do Herbicida Atrazina.

Thays de Souza Carvalho^{1,2} (IC) *, Patrícia Maia Pereira¹ (PG), Viridiana Santana Ferreira-Leitão¹ (O).

*thays.carvalho@int.gov.br – Bolsista PIBIC/INT/CNPq

¹Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise e Processos Químicos, 20081-312, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

²Universidade Federal Fluminense, Departamento de Química, 24020-007, Niterói, RJ, Brasil

Palavras Chave: Biodegradação, atrazina, *Pleurotus ostreatus*, Lacase.

Introdução

A atrazina é um dos herbicidas mais utilizados na cultura da cana de açúcar, e a crescente demanda mundial por etanol, faz com que ocorra um aumento significativo no uso deste composto. Desse modo, tornam-se necessários estudos que viabilizem a remoção deste herbicida no ambiente. A aplicação de fungos para a biodegradação de substâncias recalcitrantes vem sendo amplamente estudada em virtude da capacidade desses organismos em degradar diversos poluentes através de um complexo sistema enzimático.

Neste trabalho a produção de enzimas ligninolíticas por *Pleurotus ostreatus* INCQS 40310 foi estudada por fermentação em estado sólido (FES) e submersa (FS). Foi avaliada a eficiência de dois diferentes meios, PMP (PEREIRA, 2011) e LIT (DE MENEZES *et al.*, 2009), utilizando bagaço de cana na fermentação em estado sólido. Também foi avaliada a composição do meio de cultivo PMP (PEREIRA, 2011) na degradação de atrazina em fermentação submersa, através da técnica de planejamento experimental.

Resultados e Discussão

A figura abaixo apresenta as etapas realizadas no presente trabalho.

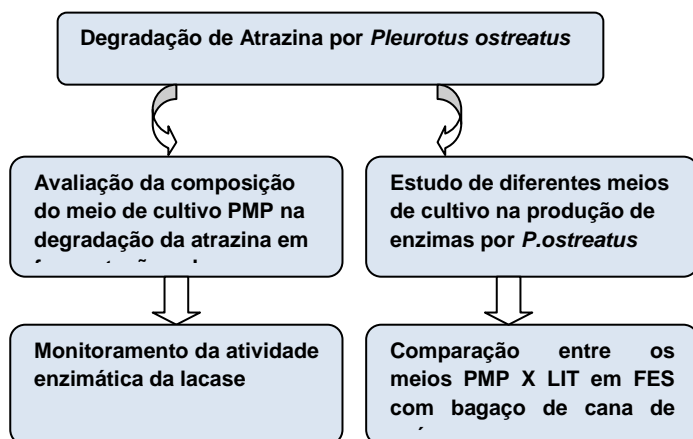


Figura 1. Fluxograma apresentando as etapas realizadas na metodologia

A composição inicial do meio de cultivo denominado PMP foi baseada em estudos anteriores realizados em nosso grupo de pesquisa (PEREIRA, 2011). O meio de cultivo denominado LIT foi descrito na literatura como um excelente meio para a produção da enzima lacase (DE MENEZES *et al.*, 2009).

A composição de ambos os meios (PMP e LIT) estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1. Composição dos meios de cultivo (LIT e PMP)

| MEIO LIT (gL ⁻¹) | | MEIO PMP (gL ⁻¹) | |
|---------------------------------|------|------------------------------|-------|
| Peptona | 2,0 | Peptona | 1,0 |
| Glicose | 20 | ZnSO ₄ | 0,002 |
| Ext. Lev. | 2,0 | FeSO ₄ | 0,001 |
| MgSO ₄ | 0,5 | MgSO ₄ | 1,0 |
| KH ₂ PO ₄ | 0,46 | | |
| K ₂ HPO ₄ | 1,0 | | |

A pesquisa de enzimas ligninolíticas revelou apenas a produção de lacase (Tabela 2). Observou-se que o meio LIT foi o que apresentou a maior produção desta enzima, com produção máxima no 10° e no 15° dia após a inoculação. A maior produção de enzimas ligninolíticas nos meios de cultivo em presença de bagaço em comparação com os controles sem bagaço (controles 1 e 2), demonstra o papel essencial do bagaço de cana no aumento da produção das enzimas.

Tabela 2: Atividade enzimática da lacase na comparação entre os meios PMP e LIT na Fermentação em Estado Sólido

| Meios | Atividade Lacase (U mL ⁻¹) | | | |
|-----------------------------|--|---------|---------|---------|
| | 5 Dias | 10 Dias | 15 Dias | 20 Dias |
| LIT | * | 0,212 | 0,292 | 0,016 |
| PMP | * | 0,139 | 0,075 | 0,016 |
| Controle 1 (LIT sem bagaço) | * | 0,023 | 0,024 | * |
| Controle 2 (PMP sem bagaço) | * | * | * | * |
| Controle 3 (Tampão) | * | 0,079 | 0,048 | 0,179 |

* Valores abaixo de 0,010 U mL⁻¹

No estudo realizado nas concentrações dos

componentes do meio de cultivo embora não houvesse apresentado atividade enzimática significativa ($< 0,010 \text{ U mL}^{-1}$) para as enzimas lacase e manganês peroxidase durante os 20 dias de monitoramento, apresentou valores expressivos de degradação de atrazina (superiores a 50%) nos ensaios 2, 3, 6, 9 e 14 em 15 dias (Tabela 3).

Tabela 3: Resultado dos ensaios de degradação de atrazina. Em negrito estão destacados os valores de degradação acima de 50%

| Ensaio | Ext. Lev. | MgSO ₄ | FeSO ₄ | % Degradação Atrazina | | |
|--------|-----------|-------------------|-------------------|-----------------------|---------|---------------|
| | | | | 5 dias | 10 dias | 15 dias |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 2,01 | 30,56 | 39,47 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | 10,81 | 37,68 | 55,54* |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 8,43 | 40,04 | 58,22* |
| 4 | 1 | 1 | -1 | 29,55 | 29,97 | 41,96 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | 9,01 | 20,03 | 36,19 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 7,34 | 29,57 | 56,57* |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 14,71 | 18,41 | 33,39 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 17,5 | 32,19 | 40,61 |
| 9 | -1,68 | 0 | 0 | 22,8 | 49,93 | 51,00* |
| 10 | 1,68 | 0 | 0 | 30,26 | 30,76 | 31,01 |
| 11 | 0 | -1,68 | 0 | 7,45 | 42,39 | 45,68 |
| 12 | 0 | 1,68 | 0 | 20,24 | 43,19 | 49,68 |
| 13 | 0 | 0 | -1,68 | 23,61 | 45,72 | 46,38 |
| 14 | 0 | 0 | 1,68 | 40,1 | 52,33 | 52,54* |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 23,3 | 33,5 | 40,2 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 38,52 | 40,99 | 42,1 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 31,45 | 41,57 | 42,06 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 34,18 | 42,23 | 42,79 |

Tais resultados sugerem a participação de um sistema enzimático ou metabólico mais complexo participando do processo de degradação de atrazina. A literatura também relata estudos em que a presença da enzima lacase não é um fator crucial

para a degradação da atrazina (VASIL`CHENKO *et al.*, 2001; JAUREGUI *et al.*, 2003).

Conclusões

Na comparação entre os diferentes meios fermentativos em relação à produção de enzimas ligninolíticas, pode-se concluir que na fermentação em estado sólido, o meio LIT apresentou maior produção de lacase ($0,292 \text{ U mL}^{-1}$ / 15 dias) quando comparado ao meio PMP, tanto em estado sólido ($0,139 \text{ U mL}^{-1}$ /15 dias) quanto em fermentação submersa ($< 0,010 \text{ U mL}^{-1}$). Além disso, nos experimentos onde se avaliou a composição do meio de cultivo PMP, pode-se perceber a influência dos componentes do meio de cultivo no processo de degradação de atrazina, onde foi possível obter percentuais de degradação superiores a 50% nos ensaios 2, 3, 6, 9 e 14. Tais experimentos foram realizados de forma preliminar a fim de se estudar as relações entre atividade enzimática e degradação de atrazina.

Agradecimentos



DE MENEZES, C.R.; SILVA, I.S.; DURRANT, L.R. Sugarcane bagasse: Source for the production of ligninocellulolytic enzymes. Estudos Tecnológicos V. 5 p.68-78, 2009.

GORBATOVA, O. N.; KOROLEVA, O. V.; LANDESMAN, E. O.; STEPANOVA, E. V.; ZHERDEV, A. V. Increase of detoxification potential of basidiomycetes by induction of laccase biosynthesis. Applied Biochemistry and Microbiology, v. 42, n. 4, p. 414-419, 2006;

NIKU-PAAVOLA, M. L.; RAASKA, L.; ITÄVAARA, M. Detection of white-rot fungi by a non-toxic stain. Mycological Research. v 94 p.27-31.1990;

PEREIRA, P.M. Avaliação do Potencial de Fungos na Degradação do Herbicida Atrazina. Dissertação de Mestrado. PPGVS/INCQS/FIOCRUZ. 2011.

Catalisadores de Rutênio com ZnO e Al₂O₃ na Hidrogenação Parcial de Benzeno

Camila S. Cavalcante¹ (IC), Alexandre B. Gaspar¹ (O) João Carlos S. Soares¹ (TC), Izabela D. Barcelos¹ (TC), Arthur H.A. Gonçalves¹ (IC), Mônica A.P. da Silva² (PQ)

Camila.cavalcante@int.gov.br – Bolsista PIBIC/INT/CNPq

¹Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, Sl. 518, Centro, Rio de Janeiro, RJ 20081-312; ²Escola de Química, UFRJ, Centro de Tecnologia, Bl. E, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ 21949-900

Palavras Chave: PIBIC-CNPq, Catalisador, Rutênio, Benzeno, Cicloexeno

Introdução

A hidrogenação parcial de benzeno é de interesse industrial já que diferentes compostos podem ser sintetizados a partir do cicloexeno, como nylon e produtos de química fina. Catalisadores de rutênio apresentam os maiores rendimentos em cicloexeno [1]. O processo desenvolvido pela empresa Asahi Chemical Industry Co. Ltd.[2] obtém cicloexeno a partir de benzeno inibindo a hidrogenação completa para cicloexano usando um catalisador mássico de rutênio e um sal de zinco adicionado à fase aquosa. A baixa solubilidade do cicloexeno em água aumenta seu rendimento. Outros autores têm proposto o uso de diferentes solventes e catalisadores de rutênio suportados para aumentar o rendimento em cicloexeno [1]. Este trabalho comparou o desempenho de catalisador Ru/ZnO- γ -Al₂O₃, preparado a base de hidrotalcita calcinada, com catalisadores Ru/ γ -Al₂O₃ e Ru/ZnO na hidrogenação parcial de benzeno a cicloexeno.

Experimental

Os catalisadores de rutênio foram preparados por impregnação seca de γ -Al₂O₃, ZnO e 10%ZnO- γ -Al₂O₃ como suportes e RuCl₃ como sal precursor (1% m/m Ru) e calcinados a 500°C. O suporte ZnO foi sintetizado por precipitação de ZnCl₂ com NH₄OH [3], enquanto 10%ZnO- γ -Al₂O₃ foi preparado segundo metodologia de preparo de hidrotalcitas [4]. O suporte γ -Al₂O₃ (AL3916P Harshaw, Engelhard) é comercial. Todos os suportes foram calcinados a 500°C antes da impregnação do rutênio. Os catalisadores foram caracterizados por análise textural, DRX, MEV/EDS, TPR e quimissorção de H₂. A hidrogenação de benzeno foi realizada num reator batelada a 150°C e 50 bar de H₂ após redução do catalisador in situ a 250°C por 1 h sob fluxo de H₂. Alíquotas foram analisadas num cromatógrafo a gás com detector FID. A atividade e seletividade foram verificadas usando benzeno puro (0,5g cat.).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta as áreas específicas dos catalisadores com valores compatíveis com a literatura [4]. A análise de DRX mostrou que em todos os catalisadores foram observadas raias referentes ao RuO₂ cristalino em 2 θ ~ 28°, 35° e 54° (58-JCPDS-40-1290) [5]. Os difratogramas da γ -

Al₂O₃, ZnO e 10%ZnO- γ -Al₂O₃ indicam materiais cristalinos. Não foi verificada formação do espinélio ZnAl₂O₄ pelo DRX no suporte 10%ZnO- γ -Al₂O₃. Nos perfis de TPR mostrados na Figura 1, os catalisadores RuAl e RuZn10Al90 apresentaram dois picos de redução atribuídos à redução de RuCl₃, e do RuO₂ mássico [5]. No entanto, enquanto o primeiro pico se apresentou na mesma temperatura, 140°C, o segundo pico da redução do RuO₂ mostrou um deslocamento de 198 para 220°C, que pode indicar interação do Ru com ZnO no RuZn10Al90. O catalisador RuZn apresentou um pico largo em torno de 190°C, referente à redução de RuO₂ mássico. A Tabela 1 ainda apresenta o consumo de H₂ no TPR. O catalisador RuAl apresentou consumo intermediário entre a redução do RuO₂ e do RuCl₃, sugerindo a presença de RuCl₃, não decomposto durante a calcinação a 500°C [5]. O catalisador RuZn10Al90 apresentou consumo de H₂ superior ao estequiométrico, que pode ser atribuído à redução parcial do ZnO [8]. Os catalisadores RuZn10Al90 e RuAl apresentaram os maiores valores de quimissorção de H₂ indicando maior dispersão das partículas metálicas de Ru, de acordo com a redução de RuCl₃ observados nos perfis de TPR destes catalisadores. Segundo Souza et al. [6], Al₂O₃ retém mais cloro na superfície do que outros suportes, favorecendo a presença de espécies de Ru com cloro, associadas à maior dispersão metálica [7].

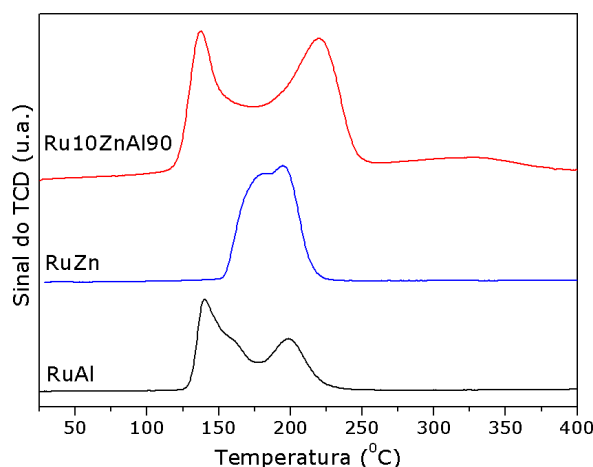


Figura 1. Perfis de TPR dos catalisadores.

A atividade na hidrogenação do benzeno puro seguiu a ordem RuZn10Al90 >> RuAl > RuZn. Considerando os dados da Tabela 1, verifica-se que

a dispersão do rutênio exerce influência na atividade catalítica. A Tabela 1 também apresenta a seletividade a cicloexeno (S) em isoconversão (até 6%). Novamente, o catalisador RuZn10Al90 apresentou destacada seletividade inicial a cicloexeno. Segundo a literatura [8], a adição de zinco na hidrogenação parcial de benzeno tem a função de reduzir a velocidade da hidrogenação completa a cicloexano pela estabilização parcial de intermediários hidrogenados, e parcialmente evitar a readsorção do cicloexeno, suprimindo sua

hidrogenação. Os resultados sugerem que a redução parcial do ZnO no catalisador RuZn10Al90, observada por TPR, promove tanto o aumento na atividade do Ru quanto na seletividade a cicloexeno, Figuras 2 e 3. A reação também foi realizada usando mistura benzeno+água (1:1) para os catalisadores RuAl e RuZn10Al90, tendo sido verificados aumentos de atividade e seletividade a cicloexeno em ambos os casos, de acordo com mecanismos propostos na literatura [2, 5].

Tabela 1. Caracterização e resultados de reação para os catalisadores

| Catalisador | H ₂ TPR* (mmols/gRu) | H ₂ quim. (μmolsH ₂ /gRu) | (-r _{A0}) (mmols/L.min.gRu) | S (%) |
|-------------|---------------------------------|---|---------------------------------------|-------|
| RuAl | 16,3 | 94 | 37 | 7 |
| RuZn10Al90 | 20,8 | 460 | 292 | 96 |
| RuZn | 18,0 | 29 | 0 | 0 |

*RuO₂ + 2 H₂ → Ru⁰ + 2 H₂O: 19,8 mmols H₂/gRu e RuCl₃ + 3/2 H₂ → Ru⁰ + 3 HCl 14,8 mmols H₂/gRu

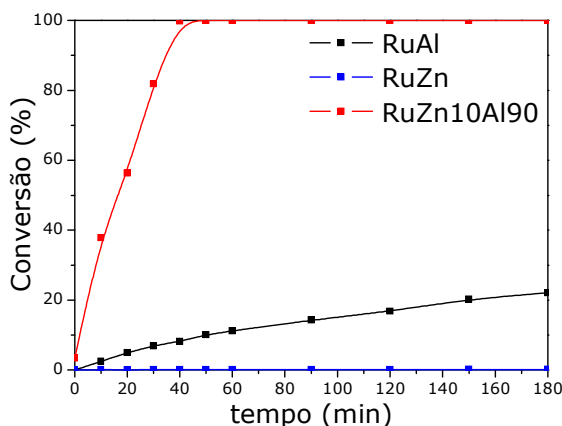


Figura 2. Atividade na hidrogenação parcial do benzeno.

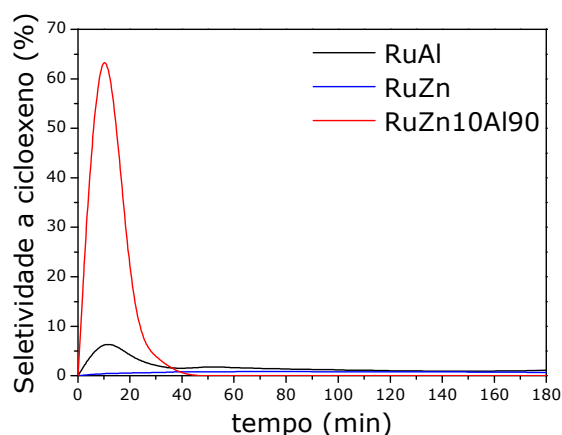


Figura 3. Seletividade a cicloexeno.

Conclusões

Neste trabalho, verificou-se que a interação do rutênio com as vizinhanças é fator preponderante para a atividade e seletividade a cicloexeno na

hidrogenação parcial do benzeno. A redução parcial do ZnO no catalisador RuZn10Al90, observada por TPR, promove tanto o aumento na atividade do Ru quanto o rendimento a cicloexeno. A atividade na hidrogenação parcial do benzeno é diretamente influenciada pela dispersão do rutênio no catalisador.

Agradecimentos

Camila S. Cavalcante agradece a bolsa do programa PIBIC/INT/CNPq. João Carlos S. Soares e Izabela D. Barcelos agradecem a bolsas PCI/MCTI/CNPq. Arthur H.A. Gonçalves agradece a bolsa CIEE. Os autores agradecem a Sonia Letichevsky pelas análises de MEV/EDS.

Referências:

- ¹ Schwab, F., Lucas, M., e Claus, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 10453 (2011).
- ² Nagahara, H., Ono, M., Konishi, e M., e Fukuoka, Y. *Appl. Surf. Sci.* 121-122, 448 (1997).
- ³ Chuah, G.K., Jaenicke, S., e Chan, K.S. *Appl. Catal. A: Gen.* 145, 267 (1996).
- ⁴ Carvalho, D.L., Avillez, R.R., Rodrigues, M.T., Borges, L.E.P., e Appel, L.G. *Appl. Catal. A: Gen.* 415-416, 96 (2012).
- ⁵ Soares, J.C.S., Letichevsky, S., Gaspar, A.B., e Silva, M.A.P. *Anais do 16o Congresso Brasileiro de Catálise*, p. 644, Campos do Jordão, Brasil, 2011.
- ⁶ Souza, M.M.V.M., Aranda, D.A.G., e Schmal, M. *J. Catal.* 204, 498 (2001).
- ⁷ Betancourt, B., Rives, A., Hubaut, R., Scott, C.E., e Goldwasser, J. *Appl. Catal. A: Gen.* 170, 307 (1998).
- ⁸ Hu, S.C., e Chen, Y.W. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 6099 (2001).

Caracterização química de bagaço e palha de cana de açúcar e uma mistura de ambos antes e após pré-tratamento hidrotérmico.

Alessandra Dias Barbosa Praxedes Moraes^{1, 2*} (IC), Maria Cristina Silva²(O), Viridiana S. Ferreira-Leitão (PQ)²

alessandra.dias@int.gov.br – Bolsista PIBIC/INT/CNPq

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 21941-909, Ilha do Fundão, RJ, Brasil; ²Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise e Processos Químicos, 20081-312, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Palavras Chave: Cana de açúcar, bagaço, palha, bioetanol e pré-tratamento.

Introdução

Dos resíduos agrícolas de maior importância no território nacional, o bagaço e a palha de cana de açúcar gerados na cadeia de produção de açúcar e etanol (etanol de primeira geração-1G) ocupam uma posição de destaque. Em 2011/2012, a safra da cana de açúcar no Brasil foi estimada em 568,5 milhões de toneladas¹, o que pode gerar cerca de 170,6 milhões de toneladas de bagaço (50% de umidade) e 193,3 milhões de toneladas de palha (10% de umidade). Embora grande parte deste bagaço seja utilizada para fins energéticos (88%), o bagaço e a palha excedente (que não é deixada no campo) poderiam ser utilizados para a produção de etanol lignocelulósico (etanol de segunda geração-2G), resultando no aumento da produção de etanol sem aumento de área plantada e em vantagens econômicas e ambientais².

Um dos principais desafios da tecnologia de etanol de segunda geração é a disponibilização da celulose para a hidrólise enzimática, o que deve ocorrer na etapa de pré-tratamento.

Para avaliar a eficiência do pré-tratamento, é necessário realizar uma caracterização precisa da composição da biomassa antes e após esta etapa. A caracterização química da biomassa é uma tarefa experimental difícil em função da peculiar associação dos três componentes majoritários da biomassa

Dentro deste contexto, o objetivo neste trabalho foi a padronização de metodologias analíticas para a caracterização da biomassa antes e após o pré-

tratamento, bem como a quantificação de compostos inibidores da fermentação formados durante esta etapa.

Metodologia

A caracterização química do material *in natura* e das frações líquida e sólida insolúvel obtidas após o pré-tratamento foi realizada de acordo com a metodologia descrita pelo National Renewable Energy Laboratory (NREL)³, com algumas adaptações. Nestas etapas, foram realizadas as seguintes análises: determinação de cinzas; extrativos; carboidratos estruturais (celobiose, glicose, xilose, galactose e arabinose); lignina total, lignina solúvel e insolúvel.

Os ensaios de pré-tratamento foram conduzidos a 195°C por 10 minutos, usando 30 g de biomassaseca e 300 mL de água destilada (proporção sólido líquido 1:10)⁴

Resultados e Discussão

A composição química do bagaço, da palha e da mistura bagaço/palha (1:1) antes e após pré-tratamento hidrotérmico é mostrada na Tabela 1.

O bagaço de cana apresentou maior teor de celulose (40,0%) quando comparado com a palha (29,4%). No entanto, é importante ressaltar que a palha apresentou maior teor de hemicelulose quando comparado com bagaço.

Tabela 1. Composição química do bagaço da cana de açúcar, palha e da mistura de ambos na proporção 1:1 antes e após o pré-tratamento

| Componentes (%) | Material <i>in natura</i> | | Material Pré-tratado | | |
|-----------------|---------------------------|--------------|----------------------|-------------|----------------------|
| | Bagaço | Palha | Bagaço | Palha | Mistura Bagaço/Palha |
| Celulose | 40.0 ± 3.50 | 29.4 ± 8.20 | 49.0 ± 3.28 | 36.3 ± 3.44 | 49.4 ± 3.16 |
| Hemicelulose | 21.8 ± 4.43 | 31.4 ± 2.88 | 4.4 ± 0.42 | 2.6 ± 0.50 | 4.4 ± 0.42 |
| Lignina | 26.5 ± 1.45 | 26.0 ± 0.60 | 32.0 ± 0.53 | 30.8 ± 2.89 | 33.3 ± 2.95 |
| Cinzas | 1.4 ± 0.04 | 4.8 ± 0.10 | 2.6 ± 0.50 | 6.3 ± 0.01 | 4.6 ± 0.60 |
| Extrativos | 7.4 ± 0.71 | 12.6 ± 0.09 | 9.9 ± 5.8 | 19.0 ± 4.81 | 8.2 ± 0.3 |
| Total | 97.1 ± 8.30 | 104.2 ± 6.97 | 97.9 ± 3.41 | 94.9 ± 6.81 | 100.2 ± 6.03 |

A quantidade de hemicelulose removida após o pré-tratamento foi de 83,7%, 93,3% e 88,5% para o bagaço, palha e mistura bagaço/palha (1:1), respectivamente.

A remoção de hemicelulose contribui para uma melhoria na conversão enzimática da celulose em glicose, proporcionando uma redução na recalcitrância do material.

O pré-tratamento hidrotérmico também foi capaz de remover quantidades baixas de lignina a partir do bagaço pré-tratado (1,3%), palha pré-tratada (5,6%) e mistura pré-tratada (11,9%).

Não houve remoção significativa de celulose após o pré-tratamento, o que é positivo para a recuperação de glicose após a hidrólise enzimática.

O pré-tratamento hidrotérmico também promoveu a degradação de açúcares em hidroximetilfurfural, furfural e ácido acético provenientes da hemicelulose. A fração líquida obtida após o pré-tratamento foi caracterizada quanto a presença destes compostos inibidores (Tabela 2).

Tabela 2. Teor de inibidores (g L^{-1}) formados durante o pré-tratamento hidrotérmico.

| Inibidor | Concentração de inibidores | | |
|----------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|
| | g L^{-1} | | |
| | Bagaço | Palha | Mistura |
| Furfural | 0,59 \pm 0,10 | 0,81 \pm 0,15 | 0,67 \pm 0,17 |
| HMF | 0,03 \pm 0,01 | 0,33 \pm 0,01 | 0,17 \pm 0,02 |
| Ácido Acético | 2,03 \pm 0,40 | 1,93 \pm 0,10 | 1,88 \pm 0,13 |

O inibidor encontrado em maior concentração foi o ácido acético, variando de 2,03 g L^{-1} a 1,88 g L^{-1} . Bagaço e mistura bagaço/palha apresentaram concentrações mais baixas de inibidores quando comparados com a palha, provavelmente devido à maior susceptibilidade da palha ao tratamento.

Conclusões

A metodologia utilizada para a caracterização química da biomassa antes e após o pré-tratamento hidrotérmico permitiu avaliar a eficiência do pré-tratamento quanto à remoção de hemicelulose. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que a palha foi mais susceptível ao pré-tratamento hidrotérmico.

A quantidade de inibidores formados (furfural, HMF e ácido acético) após o pré-tratamento foram compatíveis com os dados obtidos na literatura.

Agradecimentos

O presente trabalho contou com o financiamento do PIBIC/INT/CNPq.

¹UNICA (União da Indústria de Cana-de-Açúcar), 2011. Projetada moagem de cana para 2011/2012 a colheita do Sul-Brasil Central fixado em 568,5 milhões de toneladas. Disponível em <<http://english.unica.com.br/noticias/show.asp?nwsCode=%7BB6F7067D-DF2A-4CFD-B1A2-8FFAA32E6D60%7D>>. Último acesso: 17-04-2012.

²FERREIRA-LEITÃO, V., GOTTSCHALK, L.M.F, FERRARA, M.A., EPOMUCENO, A.L., MOLINARI, H.B.C., BON, E.P.S.: Biomass residues in Brazil: availability and potential uses. Waste Biomass Valor, v. 1, p. 65-76, 2010.

³A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, Templeton D. Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples. National Renewable Energy Laboratory (NREL) 1-11, 2008.

⁴V.F.N. Silva, P.V. Arruda, M.G.A. Felipe, A.R. Gonçalves, G.J.M. Rocha, Fermentation of cellulosic hydrolysates obtained by enzymatic saccharification of sugarcane bagasse pretreated by hydrothermal processing. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 38 (2011) 809-817.

Avaliação da eficiência do pré-tratamento hidrotérmico na hidrólise enzimática da biomassa de cana de açúcar.

Maria Cristina Silva¹ (PQ), Roberta C. N. R. Corrales, Rondinele O. Moutta^{1, 2} (PG), Alessandra D. B. P. Moraes^{1*} (IC) e Viridiana Santana Ferreira-Leitão^{1,2} (O).

alessandra.dias@int.gov.br – Bolsista PIBIC/INT/CNPq

¹Laboratório de Biocatálise – Divisão de Catálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia, 20081-312 Rio de Janeiro, Brasil; ² Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21949-900 Rio de Janeiro, Brasil.

Palavras Chave: tratamento hidrotérmico, sacarificação enzimática e cana de açúcar.

Introdução

Um dos principais gargalos da tecnologia de etanol de segunda geração é a disponibilização da celulose para a hidrólise enzimática, o que deve ocorrer na etapa de pré-tratamento¹. Como resultado de regulamentações ambientais, a colheita manual da cana de açúcar no Brasil vem sendo substituída pela colheita mecânica, resultando no aumento de resíduos lignocelulósicos (palha de cana de açúcar). Este material pode ser usado junto com o excesso de bagaço já existente nas usinas sucroalcooleiras para a produção de etanol 2G. Neste contexto, o objetivo neste trabalho foi avaliar a eficiência do pré-tratamento hidrotérmico do bagaço e palha de cana de açúcar e da mistura de ambos através da caracterização química e da sacarificação enzimática das amostras tratadas e não tratadas.

Resultados e Discussão

O pré-tratamento hidrotérmico (195°C/10 minutos) promoveu remoção de hemicelulose, conforme esperado. A fração de hemicelulose removida foi de 83,7%, 93,3% e 88,5% para o bagaço, palha e mistura bagaço/palha, respectivamente.

A Tabela 1 apresenta o rendimento de glicose obtido após hidrólise enzimática por 72h das amostras tratadas e não-tratadas. Considerando a biomassa *in natura*, a conversão de celulose para a palha foi 5,5 vezes maior quando comparada ao bagaço. A máxima conversão de celulose em glicose foi obtida utilizando a palha de cana de açúcar pré-tratada (88,5%). Comparativamente, para a palha *in natura* foi obtida uma conversão de apenas 22%. Comportamento similar foi observado para o bagaço de cana de açúcar, com conversão de celulose em glicose de 68,2% e 4,0% para a biomassa tratada e não-tratada, respectivamente. Estes resultados ilustram a importância da etapa de pré-tratamento antes da hidrólise enzimática. A Figura 1 mostra a cinética da hidrólise enzimática para cada material. Para o bagaço de cana de

Tabela 1. Concentração final de glicose e rendimento de glicose após 72h de hidrólise enzimática do bagaço e palha de cana de açúcar e da mistura de ambos (1:1), antes e após pré-tratamento hidrotérmico.

| Amostra | Concentração de glicose após hidrólise enzimática (g L ⁻¹) | Conversão de celulose em glicose (%) |
|----------------------------------|--|--------------------------------------|
| Bagaço de cana <i>in natura</i> | 0,9 | 4,0 |
| Bagaço de cana pré-tratado | 18,5 | 68,2 |
| Palha de cana <i>in natura</i> | 3,6 | 22,0 |
| Palha de cana pré-tratada | 18,5 | 85,8 |
| Mistura bagaço/palha pré-tratada | 17,4 | 63,5 |

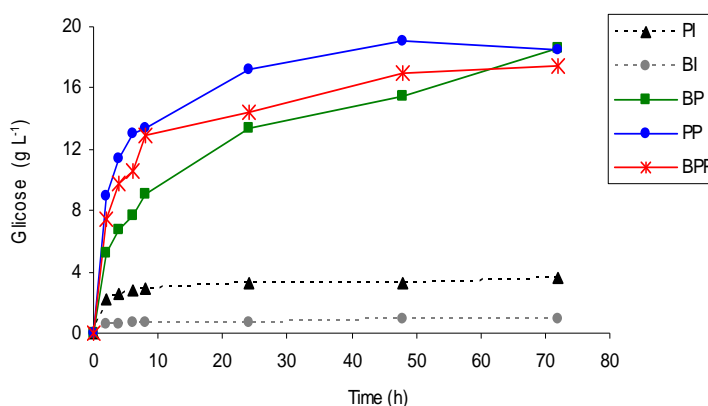


Figura 1: Cinética de sacarificação enzimática da palha de cana de açúcar *in natura* (PI), bagaço *in natura* (BI), bagaço pré-tratado (BP), palha pré-tratada (PP) e bagaço/palha pré-tratada (BPP).

açúcar *in natura* não foi observado conversão significativa de celulose em glicose, com pico de conversão de $0,9 \text{ g L}^{-1}$. O pico de conversão para a palha *in natura* foi de $3,6 \text{ g L}^{-1}$. Considerando, a cinética da hidrólise enzimática para os materiais pré-tratados, observa-se que a palha foi mais suscetível à hidrólise enzimática, quando comparada ao bagaço. Neste caso, o rendimento de glicose foi 1,8 vezes maior, nas primeiras 8h de reação. Em relação à mistura bagaço/palha a cinética da reação mostrou-se similar à do bagaço.

A formação de compostos inibidores do processo fermentativo durante o tratamento hidrotérmico (furfural, hidroximetilfurfural e ácido acético) foi também avaliada. O inibidor encontrado em maior concentração foi o ácido acético. Bagaço e mistura bagaço/palha apresentaram concentrações mais baixas de inibidores quando comparados com a palha, provavelmente, devido à maior susceptibilidade da palha ao tratamento (Tabela 2).

Tabela 2. Concentração de compostos inibidores formados durante o pré-tratamento hidrotérmico do bagaço e palha de cana de açúcar e uma mistura de ambos.

| Inibidores | Concentração de inibidores (g L^{-1}) | | |
|---------------|--|-----------------|----------------------------|
| | Bagaço | Palha | Mistura bagaço/palha (1:1) |
| Furfural | $0,59 \pm 0,10$ | $0,81 \pm 0,15$ | $0,67 \pm 0,17$ |
| HMF | $0,03 \pm 0,01$ | $0,33 \pm 0,01$ | $0,17 \pm 0,02$ |
| Ácido acético | $2,03 \pm 0,40$ | $1,93 \pm 0,10$ | $1,88 \pm 0,13$ |

Conclusões

O pré-tratamento proporcionou a remoção de quantidades expressivas de hemicelulose, e contribuiu para o aumento significativo da digestibilidade enzimática dos materiais tratados.

O inibidor encontrado em maior proporção foi o ácido acético. Bagaço e mistura bagaço/palha apresentaram concentrações mais baixas de inibidores quando comparados com a palha.

Em geral, a palha mostrou-se mais susceptível ao pré-tratamento hidrotérmico e à hidrólise enzimática do que o bagaço. Além disso, a utilização da mistura bagaço/palha não afetou o rendimento de glicose durante a sacarificação enzimática.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP e INT/MCTI.

¹ Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y. Y.; Holtzaple, M. Bioresource Technology. **2005**, 96, 673–686.

Resumos expandidos

**Bolsistas do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em
Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**

Chamada PIBITI/INT/CNPq 2011-2012

Desenvolvimento de Embalagem para Uvas de Desgrana

Vivianne Elguezabal Faria^{1,2} (IC)*, Luiz Carlos do Carmo Motta¹ (O)

Vivianne.faria@int.gov.br - Bolsista de Iniciação PIBITI/INT/CNPq

¹ Divisão de Desenho Industrial (DvDI), Instituto Nacional de Tecnologia (INT); ² Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ).

Palavras chave: uvas de mesa, uvas desgranadas, embalagens, redução das perdas, comercialização

Introdução

No momento em que o mundo inteiro está preocupado com a escassez de alimentos, a fome, a desnutrição e com o desperdício dos bens naturais, o Brasil perde por ano cerca de 70.000 toneladas de alimentos (*Food and Agriculture Organization of the United Nations-FAO*). Segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA AGROINDÚSTRIA DE ALIMENTOS), de cada 100 caixas que acondicionam hortifrutícolas no campo, cerca de 39% não chegam à mesa do consumidor.

Onde as perdas acontecem?

A grande maioria dos alimentos se perde na colheita, no transporte, nas Centrais de Abastecimento e nos supermercados, motivo pelo qual devem ser melhoradas as técnicas para coletá-los e os métodos de conservação ao longo de toda a cadeia produtiva e toda a cadeia de distribuição. Entende-se por perdas, a parte física da produção que não é destinada ao consumo, em razão de depreciação da qualidade dos produtos, devido à deterioração por diversos fatores. As pesquisas indicam que as perdas estariam assim distribuídas:

- 10% durante a colheita
- 50% no manuseio e transporte dos alimentos
- 30% nas centrais de abastecimento
- 10% ficam diluídos entre supermercados e consumidores

Para permitir o escoamento da produção agrícola do país com percentual menor de perdas, principalmente nos produtos para exportação, é necessário o desenvolvimento de novas embalagens sustentáveis e valorizáveis que atendam os requisitos de qualidade de desempenho exigidos nacional e internacionalmente.

O projeto se propõe a desenvolver embalagens que mantenham a qualidade da uva desgranada, que

está perfeita para consumo e que hoje é considerada perda por não ter embalagem adequada que valorize a sua colocação no mercado. Essa embalagem garante, durante o período de validade das uvas, os seus padrões microbiológicos e sensoriais, além de preservar a sua integridade físico-química, sua textura, cor e formato ao longo de toda a cadeia pós-colheita. Isso significa permitir que as uvas desgranadas sejam oferecidas aos consumidores finais, reduzindo-se, em escala, as perdas qualitativas e quantitativas que ocorrem do produtor ao consumidor final.

Resultados e Discussão

Foi produzido um protótipo de embalagem final que acomoda uvas de desgrana minimamente processadas. Os resultados obtidos atendem os objetivos definidos no projeto:

- Reduzir significativamente a perda pós-colheita, no momento em que os cachos grandes são divididos em menores, quando ocorre a desgrana.
- Permitir que estas uvas desgranadas, que estão em perfeito estado para consumo, sejam aproveitadas comercialmente, reduzindo-se o seu desperdício e o seu descarte.
- Projetar uma embalagem com formato de acordo com a sua finalidade e de acordo com as características da fruta.
- Incentivar o consumo de uva pronta para comer.
- Proteger e conservar a fruta, atender às necessidades de resfriamento e respiração das uvas, ser de material reciclável, ter um volume próprio para consumo individual e imediato.
- Produzir a embalagem com matéria prima reciclável



Figura 1. A embalagem desenvolvida

Conclusões

Esta embalagem primária apresenta as seguintes vantagens:

- Diminui o desperdício na produção de uva.
- Propicia a comercialização de uvas desgranadas perfeitas para consumo
- A embalagem não é genérica, foi projetada para uvas de desgrana. A forma é de ½ de uma uva.
- Possui fácil acondicionamento na embalagem secundária.
- Incentiva o consumo de uva pronta para comer.
- Mantém a vida útil do produto, conservando-se suas qualidades essenciais.
- É reciclável.

A solução para a tampa apresentada neste projeto não é a final, apenas um estudo. A solução correta é uma tampa micro perfurada a laser e soldada na base (parte da embalagem onde são acondicionadas as uvas). Como o projeto não possui recursos para o desenvolvimento de uma embalagem com este tipo de tampa lacrada e micro perfurada a laser, foi desenvolvida uma outra forma de fechamento, que atende os objetivos de uso da embalagem.

Agradecimentos

Agradeço ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pela oportunidade de ter-me permitido efetuar esta pesquisa pelo Programa PIBITI CNPq. Agradeço ao pesquisador Antonio Gomes do Centro de Tecnologia de Alimentos da EMBRAPA pelas orientações para o desenvolvimento da embalagem.

Agradeço igualmente aos técnicos Bruno Trindade e Tiago Martins do Laboratório de Modelos Tridimensionais (LAMOT) do INT pelo apoio na confecção do molde e no processo de termoformação e Marina de Melo Moreira pela ajuda no desenvolvimento da modelagem 3D.

ANYADIKE, Nnamdi. Embalagens flexíveis. Tradução Rogério Henrique Jonck. São Paulo: Editora Blucher, 127p. (Quattor, v. 1), 2010.

Apoio ao Produtor. São Paulo: CEAGESP. Disponível na internet http://www.ceagesp.gov.br/produtor/classific/em_06/06/2012.

BASTOS, Maria do Socorro Rocha. Processamento mínimo de frutas. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

CAMILO, Assunta (Org.). Embalagens: design, materiais, processos e máquinas Barueri, SP: Instituto de Embalagens, 333p., 2009.

CENCI, Sergio (Org.). Processamento mínimo de frutas e hortaliças: tecnologia, qualidade e sistemas de embalagem. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 144p, 2011.

COLES, Robert ; GODDARD, Ron. Estudo de embalagens para o varejo. Tradução Dante L. P. Neves. São Paulo: Editora Blucher, 111p. (Quattor, v. 4), 2010.

LUENGO, Rita de Fátima Alves; CALBO, Adonai Gimenez. Embalagens para comercialização de hortaliças e frutas no Brasil. Brasília: Embrapa Hortaliças, 256p, 2009.

MAIA, J. D. Garcia; CAMARGO, U. Almeida. Sistema de produção de uvas rústicas para processamento em regiões tropicais do Brasil. Disponível na internet <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Uva/UvasRusticasParaProcessamento/cultivares.htm> em 20/04/2012.

QUEIROZ, Guilherme de Castilho (Org.). Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação de qualidade. Campinas: CETEA/ITAL, 372p, 2008.

SANTOS-SEREJO, Janay Almeida et al. Fruticultura tropical: espécies regionais e exóticas. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 509 p, 2009.

Tecnologia de Processamento Mínimo para Frutas e Hortaliças. Embrapa. Disponível na internet <http://www.ctaa.embrapa.br/projetos/fhmp/php/resultados.php> em 10/07/2012.

TWEDE, Diana. Materiais para embalagens. São Paulo: Editora Blucher, 171p. (Quattor, v. 3), 2010.

Políticas de Incentivo à Inovação Tecnológica no Brasil e a Interação de uma Instituição Científica e Tecnológica (ICT) com as Empresas do Setor Químico: O Caso do INT

Antônio M. Pádua Jr.^{1, 3} (IC), Telma de Oliveira¹ (CO), Fabio M. L. Dantas² (O)
antonio.junior@int.gov.br - Bolsista de Iniciação PIBITI/INT/CNPq

¹ Divisão de Inovação e Prospecção Tecnológica (DINT), Instituto Nacional de Tecnologia (INT); ² Divisão de Processamento e Caracterização de Materiais (DPCM), Instituto Nacional de Tecnologia (INT); ³ Universidade Federal Fluminense

Palavras Chave: ICT, INT, CNAE, MCTI, Lei do Bem, Lei da inovação

Introdução

Visando incentivar a inovação tecnológica, o governo brasileiro tem atuado no estabelecimento de políticas governamentais, destacando-se a Lei de Inovação (Lei 10.973/04) e a Lei do Bem (Lei 11.196/05). As iniciativas propostas são voltadas para que as empresas incorporem as atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação (P,D,&I) no seu processo produtivo e que incrementem a interação com Instituições Científicas e Tecnológicas (ICT). Face ao desconhecimento das indústrias dos benefícios trazidos por essas legislações, faz-se necessário um estudo dessas interações, afim de que esta relação se estabeleça por um tempo maior, com ganhos tanto para indústria quanto para a instituição, no caso, o INT.

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar as interações de uma ICT, o Instituto Nacional de Tecnologia – INT, com as empresas do setor químico, uma das áreas de atuação da instituição. Para isso, foi realizado inicialmente um levantamento dos serviços técnicos prestados pelo INT no período de 2005-2011. As empresas identificadas foram classificadas de acordo com a Classificação Nacional de Atividades Econômicas (CNAE) do IBGE, analisados os tipos de serviços prestados e avaliado o uso ou não da Lei do Bem pelas empresas identificadas.

Resultados e Discussão

Interações Identificadas nas Relações do INT:

Identificados cerca de 1885 serviços no período de 2005 a 2011 conforme distribuição apresentada na tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Interações Identificadas

| Atores | Serviços Identificados | (%) |
|-----------------------------|------------------------|-----|
| Empresas | 1414 | 75 |
| Instituições Governamentais | 131 | 7 |
| Instituições de Ensino | 61 | 3 |
| Associações | 44 | 2 |
| Pessoa Física | 178 | 9 |
| Fundações | 57 | 3 |
| Total | 1885 | 100 |

Número de Empresas Identificadas por Setores Industriais:

Nesta fase, buscou-se avaliar entre os serviços identificados, aqueles realizados para empresas e os respectivos setores industriais. Verificou-se que o INT interagiu no período em questão com cerca de 675 empresas de setores industriais diversos. A tabela 2 a seguir, ilustra o ranking desses setores industriais, classificados por seção de acordo com a CNAE.

Tabela 2: Ranking dos Setores Industriais que Interagiram com o INT:

| Seção | Descrição | Empresas |
|--------|--|----------|
| C | Indústria de Transformação | 308 |
| G | Reparação de veículos automotores e motocicletas | 142 |
| M | Atividades jurídicas, científica e técnica | 47 |
| J | Informação e Comunicação | 46 |
| H | Transporte, armazenagem e correio | 32 |
| F | Construção | 28 |
| D | Eleticidade e Gás | 19 |
| N | Atividades administrativas e serviços complementares | 16 |
| B | Indústrias Extrativas | 11 |
| A | Agricultura, Pecuária, Produção Florestal, Pesca e Aquicultura | 5 |
| Outros | - | 12 |
| Total | - | 675 |

O gráfico 1 a seguir ilustra a representatividade dos diversos setores industriais identificados. Destaca-se a liderança da indústria de transformação, onde insere-se a indústria química, com uma representatividade de 45%.

Gráfico 1: Representatividade dos setores Industriais que interagiram com o INT conforme CNAE 2.0

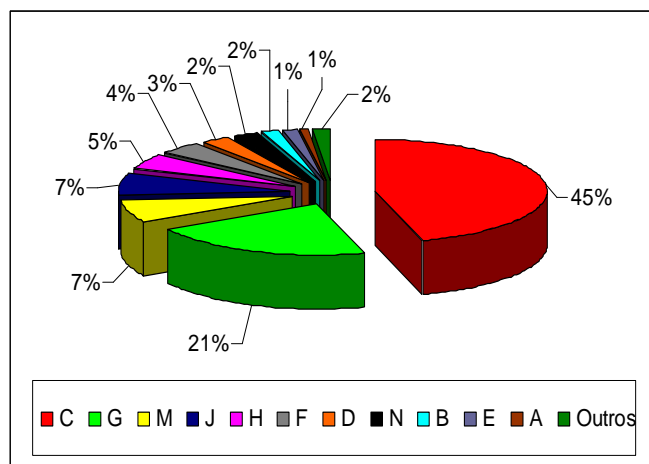
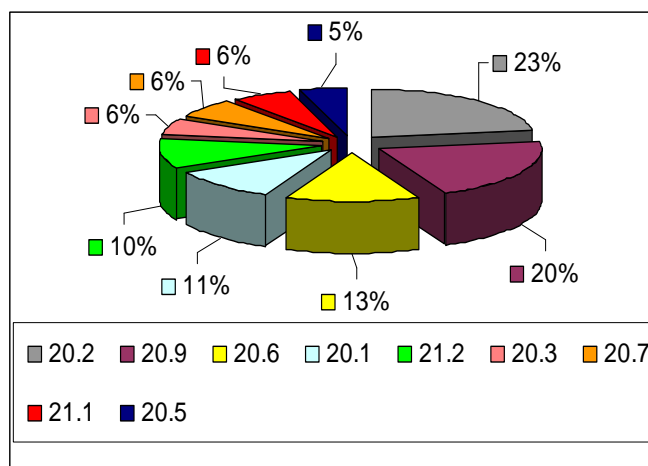


Gráfico 2: Representatividade da Indústria Química nas interações com o INT conforme CNAE 2.0



Número de Empresas do Setor Químico por Grupos de Atividades:

Nessa etapa, optou-se por focar apenas nas integrantes das seções 20 e 21 da CNAE obtendo-se um total de 84 empresas cujo ranking é apresentado na tabela 3 a seguir.

Tabela 3: Interações do INT por Grupos (20 e 21) da CNAE:

| Grupo | Descrição | Empresas Químicas |
|-------|---|-------------------|
| 20.2 | Fabricação de produtos químicos orgânicos | 20 |
| 20.9 | Fabricação de produtos e preparados químicos diversos | 17 |
| 20.6 | Fabricação de sabões, detergentes, produtos de limpeza, cosméticos, produtos de perfumaria e de higiene pessoal | 11 |
| 20.1 | Fabricação de produtos químicos inorgânicos | 9 |
| 21.2 | Fabricação de produtos farmacêuticos | 8 |
| 20.3 | Fabricação de resinas e elastômeros | 5 |
| 20.7 | Fabricação de tintas, vernizes, esmaltes, lacas e produtos afins | 5 |
| 21.1 | Fabricação de produtos farmoquímicos | 5 |
| 20.5 | Fabricação de defensivos agrícolas e desinfetantes domissanitários | 4 |
| Total | | 84 |

O gráfico 2 a seguir ilustra a representatividade das empresas de acordo com a classificação CNAE. Verifica-se a liderança das empresas classificadas no grupo 20.2 – fabricação de produtos químicos orgânicos.

As Empresas Químicas e os Interesses no INT:

Após identificação das empresas químicas, foi realizada uma análise mais detalhada do tipo de serviço prestado de modo a avaliar qual foi o interesse na relação dessas empresas com o INT e se o serviço prestado caracterizava uma atividade inovativa. Verificou-se que cerca de 55% dos serviços referem-se à análises químicas, 16 % a testes específicos, 16 % a estudos de corrosividade e 13% a caracterização de produtos para efeito de classificação fiscal. Pela avaliação realizada apenas os estudos de corrosividade caracterizaram atividades inovativas.

As Empresas Químicas e a Lei do BEM:

Em dezembro de 2011 o MCTI divulgou o relatório anual de utilização dos incentivos fiscais referente ao ano base de 2010 que traz também informações sobre o período de 2006 a 2010. O relatório mostra que é crescente o número de empresas que estão se beneficiando dos incentivos fiscais saindo de um patamar de 130 empresas em 2006 para 639 em 2010. Entre as empresas que fizeram uso dos incentivos fiscais em 2010, verificou-se que 104 integram os setores 20 e 21 (química, petroquímica e farmacêutica), ou seja, 16% do total (639).

Verificou-se ainda, que entre as empresas que interagiram com o INT, 24% fizeram uso da Lei do BEM, entre as quais, 28% pertencem ao grupo 20.2 (fabricação de produtos químicos orgânicos; 24% do grupo 20.6 (fabricação de produtos preparados químicos diversos; 18% do grupo 20.6 (fabricação de sabões, detergentes, produtos de limpeza, cosméticos, perfumaria e higiene pessoal); 12% do grupo 21.2 (fabricação de produtos farmacêuticos) seguido do grupo 20.1 (fabricação de produtos químicos inorgânicos); 20.3 (fabricação de resinas e elastômeros) e 20.7 (fabricação de tintas, vernizes, lacas e produtos afins).

Conclusões

Verificou-se em relação à prestação de serviços tecnológicos, que as interações do INT com seu ambiente externo ocorrem com os diversos atores

da sociedade, incluindo órgãos governamentais, instituições de ensino, associações, organizações, fundações, pessoas físicas, e empresas de diversos setores industriais, sendo a relação com empresas a de maior representatividade.

Constatou-se na relação com as empresas, que a maior interação ocorre com empresas, da Indústria de Transformação onde inserem-se as empresas do setor químico.

No que se refere ao setor químico, foi possível verificar maior representatividade de empresas de fabricação de produtos químicos orgânicos, seguido das de fabricação de preparados químicos diversos; produtos de limpeza, cosméticos e higiene pessoal; produtos químicos inorgânicos; produtos farmacêuticos; resinas e elastômeros; tintas e vernizes; farmoquímicos e de produtos e defensivos agrícolas.

Em relação à natureza dos serviços prestados às empresas químicas, constatou-se maior representatividade de análises químicas, seguido de testes específicos, estudos de corrosividade e caracterização de produtos para efeito de classificação fiscal, verificando-se como atividade inovadora os estudos de corrosividade.

Através da comparação realizada entre as empresas que interagiram com o INT com as que fizeram uso de incentivos fiscais (Lei do Bem) foi possível concluir que 24 % das empresas químicas que interagiram com o INT tem conhecimento de políticas governamentais de incentivo à inovação. Sugere-se dar continuidade às avaliações, incluindo entrevistas às empresas.

Ainda como recomendações, sugere-se ampliar a avaliação das empresas químicas que não foram avaliadas nesse trabalho e que possam ter atuação em áreas alinhadas ao foco estratégico do INT tais como: petróleo e gás, petroquímica, química verde, saúde, e energia renovável.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, ao INT, à DINT e a SSTE que colaboraram para desenvolvimento deste trabalho.

BRASIL. Lei nº 10.973, de 2 de dezembro de 2004. Dispõe sobre incentivos à inovação e à pesquisa científica e tecnológica no ambiente produtivo e dá outras providências. Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, n.232, 3 de dez. 2004. Disponível em: <<http://www.in.gov.br/imprensa/>>. Acesso em: 24 maio 2010.

BRASIL. Lei nº 11.196, de 21 de novembro de 2005. dispõe sobre incentivos fiscais para a inovação tecnológica; e dá outras providências. Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, n. 223, 22 de nov. 2005. Disponível em: <<http://www.in.gov.br>>. Acesso em: 24 maio 2010.

BRASIL. Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação. Relatório Anual de Utilização de Incentivos Fiscais Ano Base 2010. Disponível em: www.mct.gov.br. Acesso em: 05 jan.2011

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE (Rio de Janeiro). Introdução à Classificação Nacional de Atividades Econômicas - CNAE versão 2.0. Disponível em: <<http://www.ibge..>>. Acesso em 01 março 2012.

Avaliação da eficiência do pré-tratamento hidrotérmico e por explosão a vapor através da análise estrutural e morfológica da biomassa.

Anna Beatriz N. Barroso (IC)^{1,2*}, Luciane Carlos da Silva (IC)^{1,3}, Viridiana Ferreira-Leitão (PQ)¹, Roberta C. Novaes Reis Corrales (O)¹.

¹Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise e Processos Químicos, 20081-312, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³Universidade Federal Fluminense – UFF, Niterói, RJ, Brasil.

anna.barroso@int.gov.br – Bolsista PIBITI/INT/CNPq

Palavras Chave: biomassa, explosão a vapor, hidrotérmico, análises MEV, DRX, FTIR.

Introdução

A produção de etanol de segunda geração (etanol 2G) é um processo que envolve as etapas de pré-tratamento, hidrólise enzimática, fermentação e purificação. O pré-tratamento consiste em tornar a celulose mais acessível aos tratamentos químicos e biológicos posteriores, desfazendo o complexo lignina-celulose-hemicelulose. Neste trabalho foi avaliado o efeito do pré-tratamento hidrotérmico (195°C/10 min) no bagaço, palha e na mistura bagaço/palha 1:1 de cana de açúcar e também foi avaliado o efeito do pré-tratamento por explosão a vapor (190°C/ 5 min) no bagaço de cana de açúcar a fim de verificar a influência do agente de impregnação¹. Tais análises foram realizadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de difração de raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

Resultados e Discussão

Através da análise de MEV verifica-se, tanto no pré-tratamento hidrotérmico como no explosão a vapor, que as amostras *in natura* apresentam uma estrutura rígida e compacta enquanto as amostras pré-tratadas apresentam uma morfologia mais desorganizada com maior exposição das fibras (Fig. 1 e 2). Entre as amostras após pré-tratamento hidrotérmico (Fig. 1c, d, e), a palha e a mistura bagaço/palha apresentam uma estrutura mais desorganizada quando comparadas com o bagaço pré-tratado. No pré-tratamento por explosão a vapor pode-se verificar que as amostras pré-tratadas com agente de impregnação (CO₂ ou SO₂ – Fig. 2c, d) apresentam mudanças físicas mais drásticas quando comparadas com a amostra tratada sem agente de impregnação (Fig. 2b). Esta mudança esta relacionada com a severidade combinada durante o pré-tratamento, a qual leva em

consideração o tempo, a temperatura e a acidez gerada no meio (severidade combinada do pré-tratamento: sem agente de impregnação = -0,56

(pH 3,9); com CO₂ = -0,45 (pH 3,8) e com SO₂ = 1,67 (pH 1,7))¹.

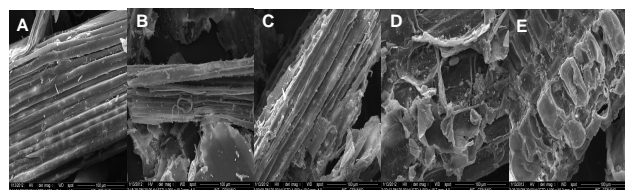


Figura 1: Imagens de MEV (x1000) das amostras *in natura* (bagaço (A) e palha (B)) e das amostras pré-tratadas por tratamento hidrotérmico (bagaço (C), palha (D) e mistura bagaço/palha (E)).

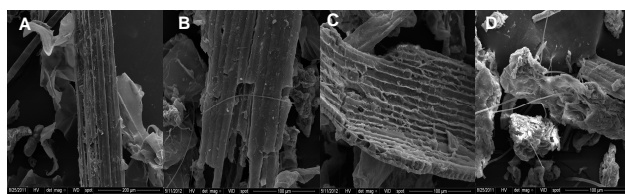


Figura 2: Imagens de MEV do bagaço de cana de açúcar *in natura* (A), pré-tratado sem agente de impregnação (B), pré-tratado com CO₂ (C) e pré-tratado com SO₂ (D).

Através dos resultados do DRX foi calculado o índice de cristalinidade (%ICr) para as amostras *in natura* e pré-tratadas de acordo com o método de Segal² (Tabela 1). As amostras pré-tratadas apresentam valores de ICr superiores quando comparadas com as amostras *in natura*. Este fato pode estar relacionado com a remoção de hemicelulose durante o pré-tratamento¹ (Tabela 1). No pré-tratamento hidrotérmico houve maior remoção de hemicelulose para a palha e mistura bagaço/palha do que para o bagaço. No pré-tratamento por explosão a vapor houve maior remoção de hemicelulose durante o pré-tratamento do bagaço utilizando agente de impregnação (SO₂ ou CO₂), quando comparado com o pré-tratamento sem agente de impregnação.

Tabela 1: Valores de ICr e de remoção de hemicelulose das amostras antes e após pré-tratamento hidrotérmico ou por explosão a vapor.

| Pré-tratamento hidrotérmico | | |
|-------------------------------------|---------|-----------------------------|
| Amostra | ICr (%) | Remoção de Hemicelulose (%) |
| Bagaço <i>in natura</i> | 53 | - |
| Bagaço pré-tratado | 59 | 83,7 |
| Palha <i>in natura</i> | 52 | - |
| Palha pré-tratada | 61 | 93,3 |
| Mistura bagaço/palha pré-tratada | 61 | 88,5 |
| Pré-tratamento por explosão a vapor | | |
| Bagaço <i>in natura</i> | 48 | - |
| Sem agente de impregnação | 55 | 24,8 |
| CO ₂ | 57 | 43,7 |
| SO ₂ | 65 | 63,7 |

Foi utilizada a técnica de FTIR para a análise das mudanças química nas amostras pré-tratadas. A razão entre os máximos de absorbância de cada banda foi calculada e utilizada como parâmetro de comparação³. A banda de absorção em 1514 cm⁻¹ foi tomada como padrão interno (Figuras 3 e 4). Foi feita atribuição das bandas relacionadas aos principais grupos funcionais presentes em carboidratos e lignina. Observou-se um aumento da absorbância relativa para as amostras pré-tratadas em relação ao material *in natura*, esses valores são apresentados na Tabela 2 mostrando que houve alteração na estrutura da biomassa após ambos pré-tratamentos, principalmente em relação aos grupos O-H, OCH₃ e C=O.

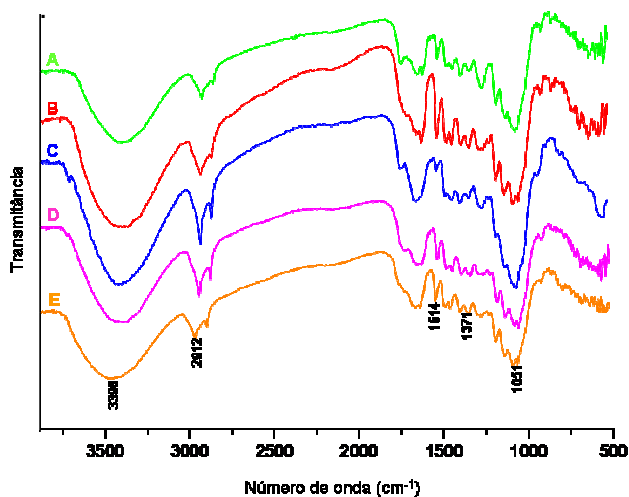


Figura 3. Espectros FTIR: (A) bagaço de cana de açúcar *in natura*, (B) bagaço após pré-tratamento hidrotérmico, (C) palha *in natura*, (D) palha pré-tratada, (E) mistura bagaço/palha pré-tratada.

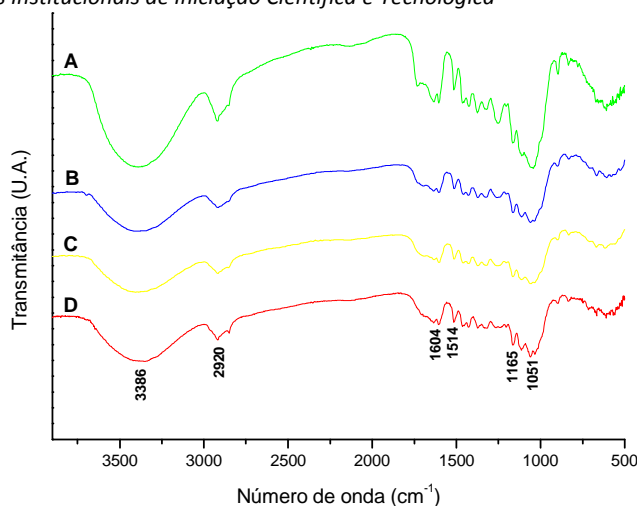


Figura 4: Espectros FTIR: (A) bagaço de cana de açúcar *in natura*, (B) bagaço pré-tratado por explosão a vapor sem agente de impregnação, (C) bagaço pré-tratado com CO₂, (D) bagaço pré-tratado com SO₂.

Conclusões

Os pré-tratamentos por explosão a vapor e hidrotérmico foram eficazes na remoção de hemicelulose, o que contribui para a melhoria da acessibilidade das enzimas na etapa de hidrólise enzimática. As técnicas de MEV, DRX e FTIR corroboram com este resultado em relação às mudanças morfológica e estrutural na biomassa. No pré-tratamento hidrotérmico, a palha mostrou-se mais suscetível ao pré-tratamento quando comparado com bagaço. Resultados semelhantes aos da palha foram obtidos para a mistura bagaço/palha. No pré-tratamento por explosão a vapor, verificou-se que a utilização dos agentes de impregnação (CO₂ ou SO₂) possui grande influência neste processo.

Agradecimentos

As autoras Anna Beatriz Barroso e Luciane Carlos da Silva contaram com bolsa de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI/INT/CNPq).

- 1- Ferreira-Leitão, V.; Perrone, C. C.; Rodrigues, J.; Franke, A. P. M.; Macrelli, S.; Zacchi, G. *Biotechnology for Biofuels*, **2010**, 3:7.
- 2- Segal, L.; Creely, J. J.; Martin, A. E.; Conrad, C. M. *Textile Research Journal*. **1959**, 29, 764-786.
- 3- Corrales, R.C.N.R.; Mendes, F.M.T.; Cruz Perrone, C.; Santana, C.; Souza, W.; Abud, Y.; Bom, E.P.S.; Ferreira-Leitao, V.S. *Biotechnology for Biofuels*, **2012**, 5:36

Tabela 2: Absorbância relativa de diferentes grupos funcionais presentes no bagaço e palha antes e após pré-tratamento hidrotérmico e do bagaço antes e após pré-tratamento por explosão a vapor.

| Atribuições | Número de onda (cm ⁻¹) | Absorbância relativa | | | | | | | | |
|---|------------------------------------|-----------------------------|--------------------|------------------------|-------------------|--|-------------------------------------|----------------------|-----------------|-----------------|
| | | Pré-tratamento Hidrotérmico | | | | | Pré-tratamento por Explosão a Vapor | | | |
| | | Bagaço <i>in natura</i> | Bagaço pré-tratado | Palha <i>in natura</i> | Palha pré-tratada | Mistura bagaço/palha após pré-tratamento | <i>In natura</i> | S/ agente de impreg. | CO ₂ | SO ₂ |
| grupos O-H (ligação de H) | 3386 | 0,64 | 0,65 | 0,62 | 0,73 | 0,68 | 0,30 | 0,65 | 0,70 | 0,51 |
| O-H fenólico | 1371 | 0,93 | 0,97 | 0,89 | 0,94 | 0,95 | 0,79 | 0,92 | 0,94 | 0,93 |
| O-H de álcool secundário | 1163 | 0,81 | 0,84 | 0,78 | 0,82 | 0,83 | 0,51 | 0,80 | 0,84 | 0,71 |
| O-H de álcool primário | 1051 | 0,70 | 0,77 | 0,61 | 0,72 | 0,74 | 0,29 | 0,84 | 0,78 | 0,61 |
| Valor médio | | 0,77 | 0,81 | 0,72 | 0,80 | 0,80 | 0,47 | 0,80 | 0,81 | 0,69 |
| C-H de grupo metoxila | 2850 | 0,89 | 0,92 | 0,84 | 0,91 | 0,89 | 0,85 | 0,89 | 0,92 | 0,87 |
| deformação angular de C-H de grupo metoxila | 1462 | 0,97 | 0,99 | 0,91 | 0,96 | 0,98 | 0,88 | 0,95 | 0,96 | 0,95 |
| Valor médio | | 0,93 | 0,95 | 0,87 | 0,93 | 0,93 | 0,86 | 0,92 | 0,94 | 0,91 |
| vibração C-Ph | 1604 | 0,93 | 0,98 | 0,91 | 0,98 | 0,97 | 0,88 | 0,96 | 0,96 | 0,97 |
| vibração C=C do esqueleto aromático | 1633 | 0,93 | 1,02 | 0,90 | 0,98 | 0,97 | 0,89 | 0,98 | 0,99 | 0,99 |
| estiramento C-O de fenol | 1253 | 0,88 | 0,96 | 0,88 | 0,94 | 0,94 | 0,69 | 0,92 | 0,94 | 0,95 |
| Valor médio | | 0,91 | 0,96 | 0,90 | 0,94 | 0,95 | 0,82 | 0,95 | 0,96 | 0,97 |
| deformação axial C-H alifático | 2918 | 0,83 | 0,86 | 0,76 | 0,84 | 0,84 | 0,71 | 0,84 | 0,87 | 0,78 |
| deformação angular C-H alifático | 1425 | 0,96 | 0,98 | 0,90 | 0,95 | 0,97 | 0,85 | 0,94 | 0,95 | 0,94 |
| estiramento C-O-C | 1113 | 0,76 | 0,78 | 0,68 | 0,76 | 0,77 | 0,40 | 0,77 | 0,81 | 0,65 |
| ligação β-glicosídica | 897 | 1,11 | 1,18 | 1,01 | 1,08 | 1,08 | 1,14 | 1,18 | 1,16 | 1,24 |
| estiramento C=O | 1735 | 0,98 | 1,15 | 1,01 | 1,07 | 1,08 | 1,03 | 1,05 | 1,06 | 1,19 |

Caracterização por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS): Aplicações e Uso do software CasaXPS.

Lourenço de Castro Andrade^{1,2*} (IC), Fabiana M. T. Mendes¹ (O).

lourenco.andrade@int.gov.br – Bolsista PIBITI/INT/CNPq

¹ Divisão de Catálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82/518, CEP21081-312, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; ² Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Palavras Chave: XPS characterization, Heteropolyacids (HPA), Phosphomolybdic acid (PMA), software CasaXPS.

Introdução

A Espectroscopia fotoeletrônica por Raios X (XPS) é uma técnica de caracterização de grande relevância para a análise de superfícies de poucas camadas atômicas e é uma ferramenta essencial tanto para a nanociência, como para a nanotecnologia¹. Um número infinito de aplicações é encontrado, principalmente, nas áreas de catálise, materiais, corrosão, polímeros, etc.

Nesta técnica, o fóton de raios X é absorvido por um átomo numa molécula ou sólido, levando à ionização e à emissão de elétrons do cerne (chamados de fotoelétrons). Neste processo produz um espectro que traduz a contagem do sinal detectado em função da sua energia cinética (ou energia de ligação). A energia dos fotoelétrons é característica para cada átomo da tabela periódica e, portanto, a análise elementar torna-se possível. Além disso, a técnica possui o diferencial de determinar os estados de oxidação dos elementos químicos na superfície, mostrando mudanças no ambiente químico e físico onde se encontra o átomo em questão. O sinal detectado é traduzido em um gráfico de contagem de elétrons por energia de ligação ou cinética.

A interpretação dos dados gerados, possibilitando a determinação da relação atômica superficial e do ambiente químico passa pelo tratamento dos dados usando o software CasaXPS (*Computer Aided Surface Analysis for X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)², que foi desenvolvido e escrito para analistas e pesquisadores que utilizam a técnica XPS para a caracterização de superfícies. O objetivo principal do CasaXPS é quantificar o espectro geral (onde estão presentes picos de todos os elementos presentes na amostra) e tratar matematicamente os picos de interesse para regiões de mais alta definição. O resultado final é uma tabela de quantificação dos elementos químicos presentes na amostra e os possíveis estados de ligação do elemento químico de interesse.

O objetivo deste trabalho é mostrar o potencial de aplicação da técnica de XPS em diferentes campos de pesquisa, tendo como base a caracterização de catalisadores de ácido fosfomolibdico (PMA)

modificados por Césio e Vanádio, que é uma das metas do projeto submetido ao programa PIBITI/CNPq 2011-2012 e no âmbito geral, difundir os fundamentos da técnica e sua aplicabilidade. Deste modo, resultados de caracterização por XPS de outras amostras oriundas de outros campos de pesquisa, envolvendo trabalhos das divisões DCAP, DCOR e DPCM serão também apresentados.

O heteropolíácido (HPA) utilizado no presente estudo é o ácido fosfomolibdico (PMA). O estudo dos HPAs é interessante, pois estes vêm sendo pesquisados para o uso como catalisadores nas reações de transesterificação de óleos vegetais e de oxidação seletiva do propano, visando à obtenção de biodiesel^{3,4}. Em busca de uma maior eficiência catalítica e melhorias nas propriedades físicas e químicas dos materiais, os cátions H⁺ presentes no PMA foram substituídos por átomos de Vanádio e Césio.

Buscando a inovação, o PMA é suportado em uma peneira molecular mesoporosa MCM-41, que possui um sistema de poros ordenados na ordem de nanômetros. Possui uma área superficial altíssima e alta estabilidade térmica. Propriedades estas que tornam a MCM-41 uma excelente matriz para o suporte de heteropolíácidos, principalmente com a estrutura Keggin^{5,6}. Dentre os HPA com estrutura de Keggin, o ácido fosfotungstico é o mais estudado e caracterizado, especialmente quando suportado na MCM-41. Entretanto, há pouca caracterização do ácido fosfomolibdico com modificações na estrutura por Cs e V e não se tem conhecimento sobre a caracterização destes compostos quando estão suportados na MCM-41, especialmente, por espectroscopia de fotoelétrons (XPS).

Este trabalho irá mostrar os espectros obtidos para cada amostra analisada.

Resultados e Discussão

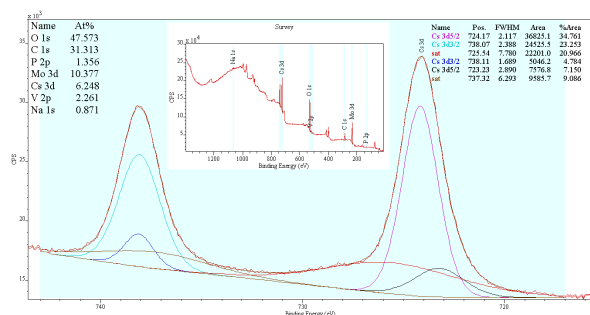
O software de tratamento dos dados gerados, CasaXPS.

O estudo sobre o software CasaXPS foi feito usando o manual completo do software, em inglês, disponibilizado na compra dos direitos do programa⁷.

Depois de realizado a leitura e o entendimento do manual, este foi traduzido e resumido em um guia contendo as informações mais importantes. O guia escrito foi dividido em três partes: O tratamento do espectro geral, Deconvolução dos picos de níveis fotoeletrônicos de interesse e informações adicionais para relatórios e impressões.

Na primeira parte, o tratamento do espectro geral é mostrado por um gráfico de contagens de elétrons versus energia de ligação, sendo que os picos representam os níveis fotoeletrônicos de cada átomo presente na amostra. Para chegar ao resultado final, que é uma tabela mostrando os elementos presentes na amostra, parâmetros dos picos, como área, largura à meia altura, fator de sensibilidade (para o cálculo da concentração atômica) e a porcentagem atômica, a quantificação dos picos é necessária. Um Handbook⁷ sobre o XPS, um banco de dados do próprio software contendo a energia de ligação de todos os elementos que possam ser detectados no XPS ajuda a identificar os elementos presentes. O programa dispõe de métodos matemáticos para a quantificação elementar através da área dos picos. Com isso, chega-se ao percentual atômico presente de cada elemento. A segunda parte diz respeito ao tratamento matemático dos picos das regiões de maior resolução do espectro, com o objetivo de determinar o ambiente químico das espécies presentes. A identificação e a quantificação dos elementos presentes na superfície são obtidas no espectro de ampla varredura (survey). Análises de diferentes amostras foram obtidas e alguns dos principais exemplos são mostrados a seguir:

Caracterização dos heteropoliácidos modificados pela adição de Cs e V (DCAP).



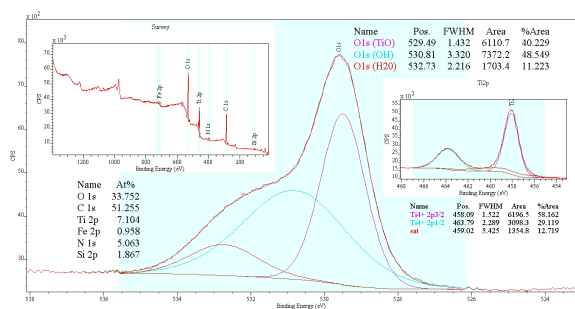


Figura 3. Região do O1s e detalhe do espectro geral do Titânio nanoporoso e da região Ti2p.

O objetivo da análise de XPS desta amostra é analisar a camada de óxido formada após o tratamento químico numa amostra de titânio para implantes. Tratamento esse chamado de Oxidação Química Controlada, que forma nanoporos na superfície da amostra. Essa espessura controlada garante a biocompatibilidade do implante.

A presença da espécie (OH⁻) indicada pela linha fotoeletrônica O1s (530,81eV) do oxigênio na superfície do implante indica uma melhora da nucleação da apatita, componente mineral principal dos ossos, fazendo com que ocorra uma maior aderência da apatita com o implante de titânio. O (OH⁻) também promove a adsorção de proteína na superfície do implante favorecendo a adesão celular.

Caracterização de materiais para estudo da Biodeterioração e sua aplicação a procedimentos diagnósticos e tratamentos do patrimônio cultural (DCOR).

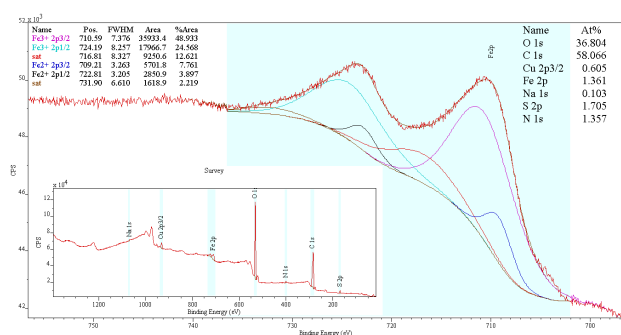


Figura 4. Região do Fe2p e detalhe do espectro geral da Amostra de celulose com tinta ferrogálica.

No caso desta análise, o que se busca investigar são mudanças ocorridas na amostra de papel devido à aplicação de tintas à base de ferro, e a confirmação dessas mudanças tanto na celulose sem tinta, bem como na celulose com tinta Ferrogálica. Além disso, muito importante é a verificação da razão dos íons Ferro²⁺/Ferro³⁺ devido à presença da tinta ferrogálica.

Para caracterizar a celulose avalia-se também, as regiões fotoeletrônica de C (284,6eV) e O (531,6eV). A análise dos picos C1s e O1s e suas

intensidades são usuais na caracterização de amostras de papel.

O presente trabalho restringe-se a obtenção do espectro e tratamento dos dados gerados nesta análise.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos após análise dos espectros das diferentes amostras conclui-se que informações relevantes para cada estudo foram obtidas. A presente experiência profissional possibilitou um amplo conhecimento na área de caracterização de materiais através do emprego da técnica de espectroscopia fotoeletrônica por Raios X (XPS), tratamento de seus dados e, especialmente, na área de catálise em seus diversos objetivos.

Com relação ao uso e caracterização dos catalisadores de heteropolícompostos suportados ou não foi possível um maior aprofundamento no assunto através da pesquisa bibliográfica, possibilitando interpretar os resultados gerados pela técnica. A caracterização dos HPA modificados por Cs e V, mostrou que durante o processo de inserção a estrutura de Keggin foi preservada e que Cs e V foram introduzidos na estrutura com sucesso.

O contato com os fundamentos da técnica de XPS, através da leitura de seus manuais, e a disseminação dos conhecimentos adquiridos através de cursos ministrados possibilitou a disseminação da técnica. Esta prática levou a operação segura do equipamento. A visão geral obtida através do tratamento de amostras de diferentes campos de pesquisa como catálise, corrosão, materiais e polímeros foi de extrema importância, inclusive propiciando um melhor desempenho em avaliações externas, como no curso de graduação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao programa PIBITI-CNPq 2011-2012 pelo apoio financeiro através da bolsa concedida.

¹ Mendes, Fabiana Magalhães Teixeira; "Introdução à técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por raios X (XPS), Rio de Janeiro, Synergia Editora, FAPERJ, 2011.

² Fairley, N., *CasaXPS Manual 2.3.15 Spectroscopy*. Casa Software Ltd 2009

³ Narasimharao, M., Brown D. R., Lee A. F., Newman A. D., Siril P. F., Tavener S. J., Wilson K., *Journal of Catalysis* 2007, 248, 226-234.

⁴ Centi G., Trifiro F.; *Catal. Sci. Technol., Proc. Tokyo Conf., 1st Meeting*, 1991, 225-230.

⁵ M. V. D. R. e SILVA, SILVA, E. D., S. de J. CANHACI, CARVALHO, S. S., M. D. J.COIMBRA, FERREIRA, C. M., MENDES, F.M.T., P. G. P. de OLIVEIRA *Heteropolíácidos modificados e sua aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol* In: Anais do 16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2 a 06 de Outubro, Campos de Jordão, 2011.

⁶ KOZHEVNIKOV, I. V., KLOETSTRA, K. R., SINNEMA, A., ZANDBERGEN, H. W. e VAN BEKKUM H., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1996, 114, 287-298.

⁷ Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Mouler, J.F., Mullenberg, G.E. (Editor) *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979.

Avaliação do crescimento da microalga *Tetraselmis cf. gracilis* em diferentes salinidades e seu conteúdo em lipídios totais

Fabiana Vasconcelos Kirsten¹ (IC), Daiana Silva Sousa² (IC), Cláudia Maria Luz Lapa Teixeira³ (O)

¹INT/ Universidade do Estado do Rio de Janeiro; ²INT/ Universidade do Estado do Rio de Janeiro ; ³Laboratório de Biotecnologia de Microalgas/ INT

daiana.sousa@int.gov.br - bolsista PIBITI/ INT/ CNPq

PalavrasChave: Microalga, *Tetraselmis*, salinidade, lipídios.

Introdução

As espécies do gênero *Tetraselmis* são predominantemente marinhas e espécies como *T. gracilis* apresentam crescimento rápido e alta tolerância às condições de cultivo, sendo muito utilizadas na alimentação de organismos aquáticos¹. Existe relato de cepa isolada de região tropical e esta apresentou alta produção de biomassa e de lipídios².

A escolha das espécies de microalgas para produção de biodiesel envolve algumas questões, como a velocidade de crescimento e seu conteúdo lipídico, entre outras. A velocidade de crescimento e o conteúdo lipídico podem ser influenciados por alguns fatores como o meio de cultura utilizado, a intensidade luminosa, a temperatura, o fotoperíodo e a salinidade³.

A influência da salinidade do meio de cultura na quantidade de óleo produzido pela microalga *Tetraselmis* foi estudada por ARAUJO e colaboradores (2011)⁴ em duas salinidades: 25 e 35, tendo sido encontrado, em geral, maiores valores percentuais em lipídios e de produtividade em biomassa na salinidade 25.

Neste trabalho, estudamos uma faixa mais ampla de salinidade (25 a 50), visando uma prospecção das melhores condições de cultivo e produção lipídica da microalga *Tetraselmis cf. gracilis*, visto que em maiores salinidades o potencial de contaminação pode ser reduzido.

Resultados e Discussão

A microalga *Tetraselmis cf. gracilis* foi cultivada em meio de cultivo marinho Guillard F/2⁵ meio semidefinido, em salinidades ajustadas com água destilada ou adição de NaCl para o alcance das salinidades de 25, 35, 40 e 50.

A espécie foi cultivada em erlenmeyers de 500mL, contendo 300mL de cultura, em triplicata, com iluminação constante média de 1900 LUX, a uma temperatura média de 25°C. Estas culturas foram mantidas em agitação constante em mesa agitadora Marconi, a 180 rpm.

O acompanhamento do crescimento das culturas foi feito através de contagem de células em câmara Neubauer e através de leituras de densidade óptica

(DO) em espectrofotômetro visível à 730nm. Após dezesseis dias de cultivo, as culturas foram centrifugadas, e o pellet congelado e liofilizado.

Os lipídios totais da biomassa seca gerada nos processos de centrifugação e liofilização foram extraídos e quantificados, de acordo com FOLCH e colaboradores (1957)⁶.

As curvas de crescimento da microalga *Tetraselmis cf. gracilis* estão apresentadas na figura 1 e 2 sendo que na figura 1 são apresentados resultados em termos de DO, e na figura 2, em termos de contagem de células.

Em termos de DO, não observamos variações relevantes no crescimento entre as culturas crescidas nas diferentes salinidades testadas.

Em termos de contagem de células os resultados apresentaram variações entre as culturas de diferentes salinidades (Fig. 2); entretanto, os desvios encontrados estão dentro do percentual de erro de 10% que segundo LUND (1958, apud LOURENÇO, 2006)¹ deriva da própria metodologia de contagem de células.

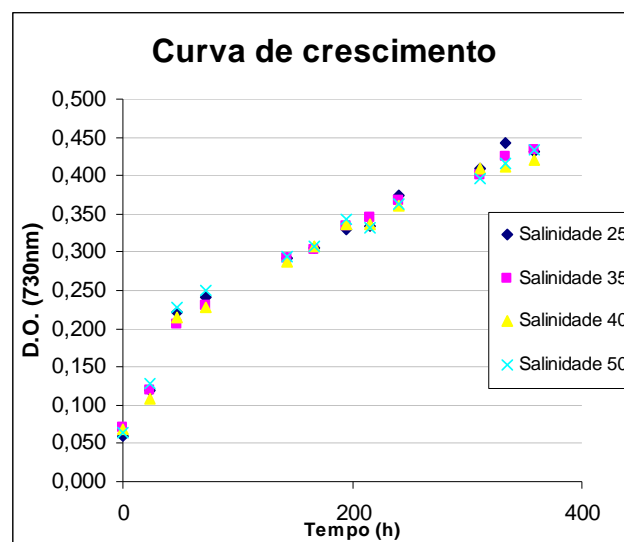


Figura 1. Curva de crescimento em diferentes salinidades. Avaliação por meio de leituras de DO.

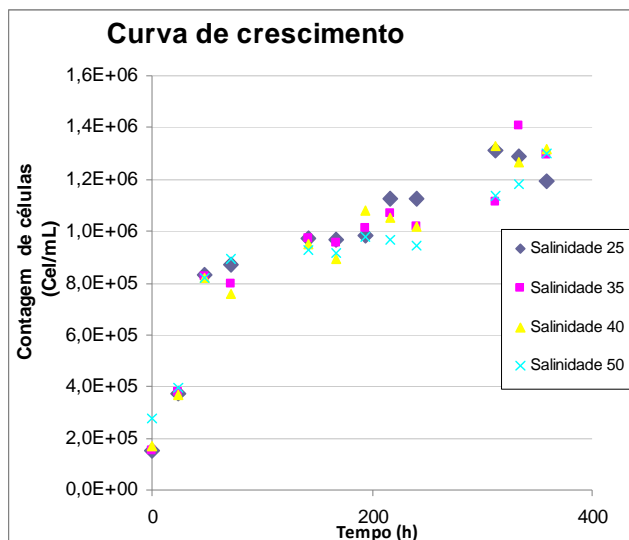


Figura 2: Curva de crescimento em diferentes salinidades. Avaliação por meio de contagem de células.

Observamos que a cepa de *Tetraselmis cf. gracilis* utilizada em nosso trabalho possui um bom crescimento em todas as salinidades testadas, apresentando uma excelente adaptabilidade. Esta cepa foi coletada na Baía de Guanabara região estuarina com grandes variações de salinidade de 9,9 - 36,8⁷. Utilizamos um valor de salinidade superior ao máximo observado em seu meio natural, com o objetivo de ver sua capacidade de resistência, em um meio de cultivo com menor potencial de contaminação.

Com relação ao resultado do conteúdo lipídico destas culturas, foram escolhidas as salinidades 35 e 50 para a extração de lipídios; correspondendo à salinidade padrão do meio Guillard F/2, e uma salinidade mais restritiva aos contaminantes, respectivamente.

Os resultados foram apresentados em valores percentuais na tabela 1. A biomassa seca da amostra correspondente à salinidade 50 apresentou maior percentual lipídico do que a amostra da salinidade 35, o que torna o cultivo desta microalga em maior salinidade promissor para produção de biodiesel.

Tabela 1: Percentual de lipídios totais em duas salinidades do meio de cultivo

| Microalga | % lipídios totais (salinidade 35) | % lipídios totais (salinidade 50) |
|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <i>Tetraselmis cf. gracilis</i> | 9,3 | 13,5 |

Diferentemente dos resultados obtidos por Araujo e colaboradores (2011)⁴, encontramos maior teor lipídico em maior salinidade; entretanto, estes pesquisadores não chegaram a testar a salinidade de 50, sendo 35 a maior salinidade por eles testada.

Conclusões

O crescimento da microalga *Tetraselmis cf. gracilis* observado em salinidade de até 50 foi interessante para o nosso objetivo, abrindo possibilidades de estudos com salinidades ainda maiores que 50 visando a obtenção de um meio de cultivo com menor potencial de contaminação.

Os valores de percentual de lipídios encontrados neste trabalho não chegam a ser expressivos; porém, estratégias de aumento deste percentual serão objeto de estudo por nosso grupo. Uma destas estratégias será exatamente o aumento de salinidade que, como observado neste estudo, propiciou o aumento no percentual de lipídios totais.

Agradecimentos

Ao financiamento pela FINEP, do projeto de MICROALGAS - Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Tecnologias para a Produção e uso de Biodieséis Derivados de Óleos de Microalgas, e ao CNPq pela bolsa concedida.

¹Lourenço, S.O.; Cultivo de microalgas marinhas: princípios e aplicações. Rima: São Carlos (2006).

²Huerlimann, R.; Nys, R.; Heimann, K.; *Biotechnology and Bioengineering*. **2010**, v.61, n.7, p.4781-5795.

³Brown, M.R.; Jeffrey, S.W.; Volkman, J.K.; Dunstan, G.A.; *Aquaculture*. **1997** 151(1-4):315-331.

⁴Araujo, G.S.; Matos, L.J.B.L.; Gonçalves, L.R.B.; Fernandes, F.A.N., Farias, W.R.L.; *Bioresource Technology*. **2011** v.102, p.5248-5250.

⁵GUILLARD, R.R.L.; Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates. Culture of Marine Invertebrates Animals. Plenum Publishing. (1975).

⁶Folch, J.; Less, M.; Sloane Stanley, G. H.; *J. Biol. Chem.* **1957** 226 (1): 497-509.

⁷Kjerfve, B.R., Cha; Dias, G.T.M.; Filipo, A.M.; Quaresma, V.D.; *Continental Shelf Research*. **1997** 17(13): 1609-1643.

Produção biológica de hidrogênio por bactérias fermentativas utilizando glicerina como substrato

Raul C. dos Santos^{1,3*} (IC), Lívian R. Vasconcelos de Sá^{1,2} (PG), Luiza F. Marcellos¹ (PQ) e Viridiana S. Ferreira-Leitão^{1,2} (O)

*raul.santos@int.gov.br - bolsista PIBITI/ INT/ CNPq

¹Divisão de Catálise e Processos Químicos, INT/MCTI, 20081-312, Rio de Janeiro, Brasil.

²Departamento de Bioquímica, UFRJ, 21941-909, Rio de Janeiro, Brasil; ³ Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ).

Palavras Chave: biohidrogênio, 1,3-propanodiol e glicerina

Introdução

A utilização da glicerina como substrato no processo fermentativo tem despertado grande interesse, visto que este resíduo da produção de biodiesel pode ser degradado originando H_2 (biocombustível alternativo) e 1,3-propanodiol (intermediário químico de alto valor no mercado)¹. Os processos que utilizam culturas mistas envolvem a etapa de pré-tratamento do inóculo, cuja finalidade é inibir e/ou eliminar micro-organismos consumidores de H_2 e selecionar micro-organismos produtores de H_2 ². Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a produção de H_2 e 1,3-propanodiol a partir de diferentes pré-tratamentos do inóculo (ácido, alcalino e térmico) utilizando glicerina como substrato.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, utilizou-se como inóculo, lodo anaeróbio de estação de tratamento de esgoto. Foram avaliados três tipos de pré-tratamento do inóculo: ácido (pH 2 durante 60 min), alcalino (pH 12 durante 60 min) e térmico (100°C durante 60 min). O meio fermentativo foi composto de 50 mL de inóculo *in natura* ou pré-tratado, 38,6 mL de substrato sintético (glicerina 10 g/L) e 1,4 mL de nutrientes³. O pH do meio reacional foi ajustado para 5,5 e o sistema purgado com N_2 . Os frascos reacionais foram incubados em shaker a 35°C e 100 rpm durante 96h. Durante o processo fermentativo, foi possível observar o consumo total da glicerina e a formação dos ácidos acético e butírico para os inóculos *in natura* e para os inóculos com pré-tratamento ácido e térmico. Já o inóculo com pré-tratamento alcalino apresentou um consumo pouco significativo do substrato e nenhuma formação de metabólitos. Após processo fermentativo ambos os inóculos, *in natura* e pré-tratados, apresentaram pH na faixa ácida, característico da fase acidogênica do processo. Os inóculos com pré-tratamento ácido e térmico mostraram-se promissores para a produção de 1,3-propanodiol, com rendimentos máximos de 0,46 e 0,50 mol 1,3-propanodiol/mol glicerina, nos tempos de 72 e 24h, respectivamente (Figura 1).

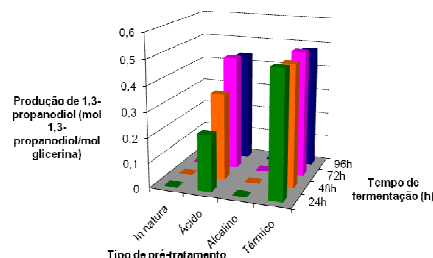


Figura 1. Produção de 1,3-propanodiol.

Foi possível detectar a produção de H_2 em todas as condições estudadas, no entanto os rendimentos máximos de H_2 foram observados para o inóculo com pré-tratamento ácido, 0,32 e 0,39 mol H_2 /mol glicerina, nos tempos de 24 e 48h, respectivamente (Figura 2).

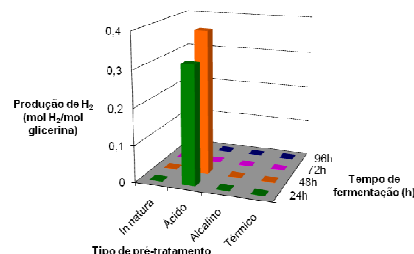


Figura 2. Produção de biohidrogênio.

Conclusões

Dentre as condições estudadas, o inóculo com pré-tratamento ácido mostrou-se promissor tanto na produção de H_2 quanto na produção de 1,3-propanodiol.

Agradecimentos

¹Selembo, P.A.; Perez, J.M.; Lloyd, W.A.; Logan, B.E. *Biotechnol.*

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA

Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PAÍS RICO E PAÍS SEM POBREZA



CNPq

Bioeng. **2009**, 1098-1106. ²De Sá, L.R.V.; Oliveira, T.C.; Santos, T.F.; Matos, A.; Cammarota, M.C.; Oliveira, E.M.M.; Ferreira-Leitão, V.S. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2011**, 7543-7549. ³De Sá, L.R.V.; Oliveira, M.A.L.; Cammarota, M.C.; Matos, A.; Ferreira-Leitão, V.S. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2011**, 15177-15188.

***Chlorella vulgaris* para a produção de biodiesel: avaliação de diferentes métodos de extração e condições de cultivo para a obtenção de lipídios totais e triacilglicerídeos.**

Daniel M. Moreira^{1,2} (IC)*, Raquel de C. Rezende^{1,2} (PG), Donato A. G. Aranda¹ (PQ), Cláudia M. L. L. Teixeira² (O)

daniel.moreira@int.gov.br - bolsista PIBITI/ INT/ CNPq

¹Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), ²Divisão de Energia (DIEN) – Instituto Nacional de Tecnologia (INT)

Palavras Chave: *Chlorella vulgaris*, biodiesel, extração, lipídeos totais, triacilglicerídeos.

Introdução

As reservas de combustíveis fósseis comercialmente exploráveis crescem a taxas menores que o consumo, assim surge a necessidade da busca por combustíveis produzidos a partir de matéria-prima renovável. As microalgas têm sido reconhecidas como fonte alternativa promissora para a produção de biodiesel, dadas as inúmeras vantagens que apresentam em relação às oleaginosas¹ (Coutinho & Bomtempo, 2011). Além das microalgas apresentarem alto percentual em lipídeo, os triacilglicerídeos componentes destes são semelhantes aos encontrados nas oleaginosas, o que justifica o uso dessa matéria-prima para produção de biodiesel.

Um número grande de microalgas tem sido estudado, dentre as quais se destaca *Chlorella vulgaris*. Esta é uma espécie de grande potencial para produção de biodiesel devido à sua alta taxa de crescimento, fácil cultivo e difícil contaminação mesmo em sistemas abertos² (Huntley e Redalje, 2006). Para cultivo comercial de *Chlorella* tem-se relatos³ (Pulz, 2001) de produtividade em torno de 140 t.h.ano⁻¹, que é sete vezes a produtividade em biomassa de dendê, oleaginosa de maior produtividade em biomassa.

Em geral, o teor de lipídeos encontrado em *Chlorella* spp., quando cultivada em condições normais, está em torno de 14 a 30% em peso de biomassa seca⁴ (Illman *et al.*, 2000). Contudo, condições específicas de cultivo e da cultura podem estrategicamente aumentar o conteúdo lipídico.

Resultados e Discussão

Foram testados diferentes protocolos de extração, envolvendo os seguintes solventes: etanol (Montes D'Oca *et al.*, 2011)⁵, hexano (Montes D'Oca *et al.*, 2011), clorofórmio:metanol 1:2 (Bligh & Dyer, 1959)⁶ e clorofórmio:metanol 2:1 (Folch *et al.*, 1957)⁷. Para as misturas de clorofórmio e metanol foram avaliadas ainda variações na metodologia quanto ao rompimento celular, tais como o uso de ultrassom e *Potter*.

A figura 1 mostra o teor de lipídeos obtido para os diferentes protocolos avaliados. Dentre as variações

nos mecanismos de rompimento celular testados, para as misturas de solventes clorofórmio:metanol, o ultrassom se mostrou mais eficiente frente ao *Potter*, e este mais eficiente frente à agitação manual. A mistura de clorofórmio:metanol (1:2) extrai 11,63%, 10,73% e 8,47% quando associada ao ultrassom, *Potter* e agitação manual, respectivamente. Já a mistura na proporção (2:1) gerou 16,19% e 13,16% quando combinada ao uso de ultrassom e *Potter*, respectivamente. Esses resultados corroboram a necessidade de se utilizar procedimentos adicionais ao protocolo visando um eficaz rompimento da parede celular. Em relação ao tipo de solvente, a mistura de clorofórmio: metanol (2:1) se mostrou mais promitente em relação à mistura (1:2), etanol (6,46%) e hexano (1,79%).

Comparação dos métodos de extração

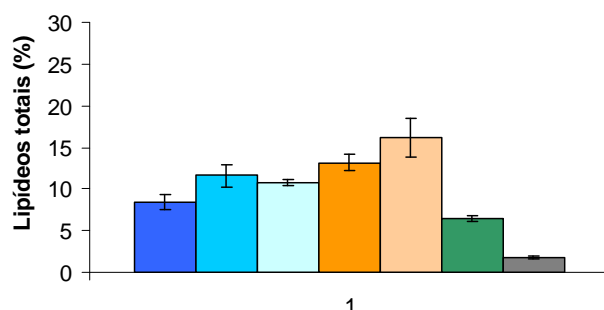


Figura 1. Análise comparativa da obtenção de lipídeos totais utilizando diferentes protocolos de extração: (■) clorofórmio:metanol (1:2) com agitação manual, (■) clorofórmio:metanol (1:2) com ultrassom, (■) clorofórmio:metanol (1:2) com *Potter*, (■) clorofórmio:metanol (2:1) com *Potter*, (■) clorofórmio:metanol (2:1) com ultrassom, (■) etanol, (■) hexano. As barras verticais representam o desvio padrão ($n=3$).

Esse resultado pode ser explicado, dentre outros, pelo fato da mistura de clorofórmio:metanol ser adequada tanto para extração de lipídeos neutros quanto para extração de lipídeos polares, embora estes solventes sejam desvantajosos em relação à toxicidade. O hexano, solvente amplamente utilizado na indústria química para extração de óleo, é destinado à extração de lipídeos apolares, enquanto o etanol está destinado à extração da

fração polar. Os protocolos que utilizam estes dois últimos solventes são vantajosos por simplificarem os processos de extração.

No trabalho de Yon Lee *et al* (2010)⁸, ao comparar diferentes métodos de rompimento celular para *Chlorella vulgaris* (cultivada a $150\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ e $0,3\text{v/v/m}$ de ar), utilizando Bligh & Dyer modificado com clorofórmio:metanol (1:1), a autoclavação (a 125°C com $1,5\text{MPa}$ por 5 min) e o microondas (a 100°C e 2450MHz por 5 min) se mostraram mais eficientes extraíndo 10% de lipídeos totais, o que é inferior ao encontrado no presente trabalho.

Os resultados obtidos aqui, em relação à mistura clorofórmio:metanol (2:1), estão em concordância com os obtidos por Montes D'Oca *et al* (2011), os quais testaram a extração por ultrassom durante 20 min utilizando clorofórmio:metanol (2:1), etanol e hexano, da biomassa de *Chlorella pyrenoidosa* obtida comercialmente. Da mistura de clorofórmio:metanol foi obtido o melhor resultado, sendo obtido cerca de 12,29% de lipídeos totais, seguido da extração com etanol (1,96%) e da extração com hexano (0,37%).

Com relação ao protocolo de Folch *et al*, 1957 associado ao uso de ultrassom, trabalhos anteriores já haviam demonstrado a eficácia de tal modificação. É o caso de Converti *et al*. (2009)⁹, que comparou o protocolo original em relação à adição do processo de ultrassom utilizando-se biomassa de *Nannochloopsis oculata* crescida a 20°C , $70\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ de intensidade luminosa e $0,3\text{ gL}^{-1}$ de NaNO_3 . Nesse caso, ao adicionar o ultrassom, a extração foi prolongada por mais 4,5h em comparação ao protocolo original, de 1,5h. Enquanto no protocolo inicial foram obtidos 7% de lipídeos totais, ao ser modificado, foi possível obter 24,3% de lipídeos totais.

Após a obtenção dos lipídeos totais, os triacilglicerídeos foram quantificados. Os dados podem ser observados na figura 2.

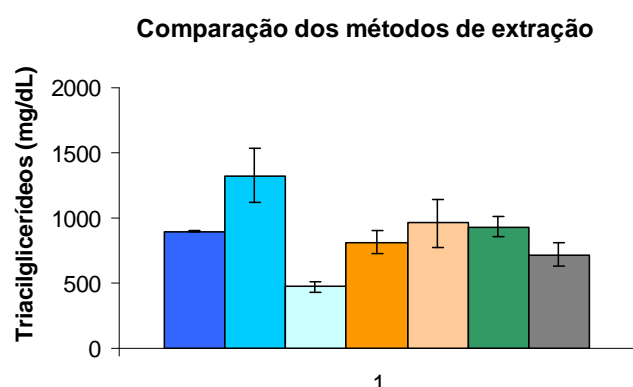


Figura 2. Análise comparativa da quantificação de triacilglicerídeos utilizando diferentes protocolos de extração: (■) clorofórmio:metanol (1:2) com agitação manual, (■) clorofórmio:metanol (1:2) com ultrassom, (■) clorofórmio:metanol (1:2) com potter, (■) clorofórmio:metanol (2:1) com potter, (■) clorofórmio:metanol (2:1) com ultrassom, (■) etanol, (■) hexano. As barras verticais representam o desvio padrão ($n=3$).

Embora a mistura de clorofórmio:metanol associada ao uso de ultrassom (2:1) tenha extraído maior quantidade de lipídeos totais, a proporção (1:2) também associada ao ultrassom foi o protocolo que extraiu maior teor de triacilglicerídeos, com cerca de 1327 mg/dL . Sendo os triacilglicerídeos um das matérias-primas para a produção de biodiesel, o protocolo de Bligh & Dyer com clorofórmio:metanol (1:2) se mostrou mais eficiente para o interesse aqui descrito.

Para avaliação do teor lipídico em diferentes fases de crescimento, foi obtida biomassa na fase exponencial de crescimento, no início da fase estacionária e no final da fase estacionária; com a densidade óptica de 0.5, 1.0 e 1.3, respectivamente.

Dentre as biomassas obtidas em diferentes fases de crescimento, a biomassa obtida no fim da fase estacionária apresentou maior teor em lipídios totais, de 25,91% (figura 3) sendo 2,89% deste valor representados por triacilglicerídeos (figura 4).

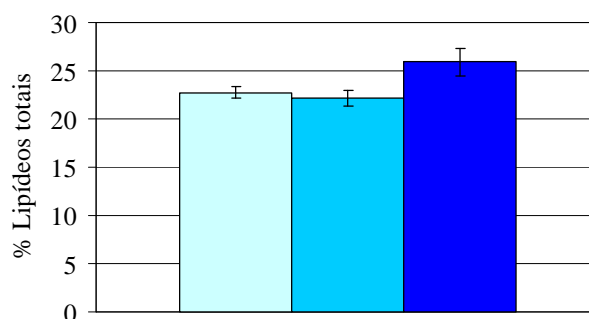


Figura 3. Análise comparativa da extração de lipídeos totais em diferentes fases de crescimento de *Chlorella vulgaris* (■) fase exponencial (■) início de fase estacionária (■) fim de fase estacionária. As barras verticais representam o desvio padrão ($n=3$).

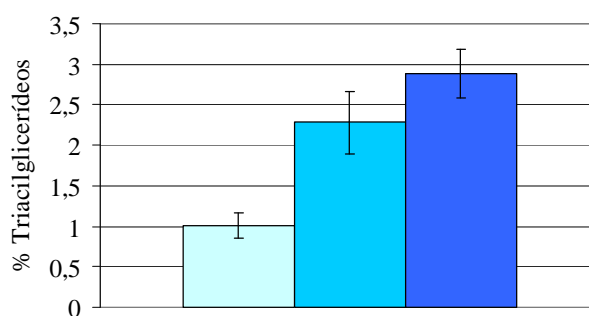


Figura 4. Análise comparativa da obtenção de triacilglicerídeos em diferentes fases de crescimento de *Chlorella vulgaris* (■) fase exponencial (■) início de fase estacionária (■) fim de fase estacionária. As barras verticais representam o desvio padrão ($n=3$).

Embora se tenha obtido maior percentual de lipídeos totais e triacilglicerídeos no final da fase estacionária, esta se torna inviável em produção comercial devido ao tempo de crescimento da biomassa (em torno de 45 dias). Levando-se em consideração os resultados de triacilglicerídeos, matéria-prima para a produção de biodiesel, torna-

se favorável economicamente a escolha do início da fase estacionária de crescimento, pois esta biomassa é produzida em aproximadamente 25 dias.

Embora seja possível encontrar muitos relatos na literatura sobre o teor lipídico de *Chlorella vulgaris*, torna-se difícil comparar resultados. Isto porque, geralmente, são utilizadas condições distintas, tais como temperatura, intensidade de luz, fluxo de CO₂, composição do meio de cultura, dentre outros fatores. Outro fato que dificulta a comparação de resultados é a limitação de trabalhos envolvendo quantificação de triacilglicerídeos, sendo mais comumente encontrada apenas a análise do perfil de ácidos graxos.

Conclusões

Dentre as metodologias para extração de lipídeos totais, a utilização da mistura clorofórmio:metanol (1:2) associada ao uso de ultrassom se mostrou mais eficiente para biomassa de microalgas, e a fase de crescimento mais indicada para a extração de lipídeos é o início da fase estacionária (25 dias).

Agradecimentos

Ao apoio da UFRJ, INT e Finep pelos recursos financeiros, e à CAPES e ao CNPq pelas bolsas.

¹ Coutinho, P.; Bomtempo, J.V.; *Quim. Nova*, **2011**, 34, 910.

² Huntley, M.; Redalje, D. *Mitigation and Adaption Strategies for Global Change*, **2006**.

³ Pulz, O.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2001**, 57, 287.

⁴ Illman, A. M.; Scragg, A. H.; Shales, S. W.: *Enzyme and Microbial Technology*, **2000**, 27, 631.

⁵ Montes D'Oca, M.G.; Viegas, C.V.; Lemoes, J.S.; Miyasaki, E.K.; Moron-Villarrayer, J.A.; Primel, E.G.; Abreu, P.C.: *Biomass and Bioenergy*, **2011**, 25, 1533-1538.

⁶ Bligh, E. G. & Dyer, W. J.: *Can. J. Biochem. Physiol.*, **1959**, 37, 911.

⁷ Folch, J.; Lees, M.; Sloane Stanley, G. H.: *The Journal of Biological Chemistry*, **1957**, 497-509.

⁸ Yon Lee, J.; Yoo, C.; Jun, S.; Ahn, C.; Oh, H.: *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101, 575-577.

⁹ Converti, A.; Casazza, A.A.; Ortiz, E.Y.; Perego, P.; Del Borgui, M., *Chemical Engineering and Processing*, **2009**, 48, 1146-1151.

Recuperação de açúcares de misturas de bagaço e palha de cana de açúcar, via pré-tratamento ácido, visando à obtenção de etanol

Marina Bairos Corrêa ^{*1} (IC), Rondinele de O. Moutta ^{1,2} (PG), Kamilla Rodrigues Rogério ¹ (IC), Viridiana Santana Ferreira-Leitão ^{1,2} (O), Elba Pinto da Silva Bon ² (O).

marina.correa@int.gov.br . - bolsista PIBITI/ INT/ CNPq

¹ Laboratório de Biocatálise – Divisão de Catálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia, 20081-312 Rio de Janeiro, Brasil; ² Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21949-900 Rio de Janeiro, Brasil.

Palavras Chave: cana de açúcar, palha, bagaço, pré-tratamento ácido, bioetanol.

Introdução

A preocupação com questões ambientais e com a demanda energética tem exigido uma busca por fontes de energias alternativas, baseada principalmente, em materiais renováveis. Nesse contexto, o Brasil tem investido na intensificação e na diversificação do uso da biomassa de cana de açúcar, uma vez que esta é abundante e de baixo custo. A partir da celulose encontrada no bagaço ou na palha de cana (24 a 30%)¹ é possível obter glicose, que poderá ser utilizada para produção de bioetanol.

Resultados e Discussão

As amostras *in natura* de bagaço, palha ou uma mistura de ambos foram pré-tratadas com ácido sulfúrico 2,9% m/v, relação sólido:líquido 1:4 m/v, durante 30 minutos a 130°C. Após pré-tratamento, todas as amostras foram conduzidas à caracterização química e estrutural, com o objetivo de avaliar o efeito do pré-tratamento sobre as mesmas.

Em seguida, as amostras pré-tratadas foram conduzidas à hidrólise enzimática, na qual foi empregada uma mistura de enzimas contendo principalmente celulasas e β -glicosidase. Nesses ensaios foram utilizados 50 g/L de biomassa, a carga enzimática foi fixada em 10 FPU/g de biomassa, mantendo a relação celulase/ β -glicosidase em 1/3, pH 4,8, a 50°C e 200 rpm durante 72 horas, sendo retiradas alíquotas de 1 mL a cada 2 horas para quantificação de açúcares.

Os resultados de composição química das amostras *in natura* ou pré-tratadas podem ser observados na **Tabela 1**. De acordo com estes resultados, o bagaço *in natura* apresentou teor de celulose maior do que a palha (36,6% e 29,2% para bagaço e palha, respectivamente). Quando essas amostras foram pré-tratadas, ocorreu uma remoção significativa de hemicelulose, proporcionando um teor de celulose equivalente para ambas ao final do pré-tratamento (49,5%).

Tabela 1: Composição química do bagaço e da palha *in natura* ou tratados e de misturas de ambos.

| Composição <i>in natura</i> (%) | Bagaço | Bagaço/Palha 3:1 | Bagaço/Palha 1:1 | Bagaço/Palha 1:3 | Palha |
|---------------------------------|--------|------------------|------------------|-------------------|-------|
| Celulose | 36,6 | 34,8 | 32,9 | 31,1 | 29,2 |
| Hemicelulose | 23,0 | 24,8 | 26,6 | 28,5 | 30,3 |
| Lignina | 27,3 | 28,0 | 28,6 | 29,3 | 29,9 |
| Cinzas | 6,9 | 5,8 | 4,8 | 3,8 | 2,7 |
| Extrativo | 5,6 | 6,9 | 8,2 | 9,4 | 10,7 |
| Composição após tratamento (%) | Bagaço | Bagaço/Palha 3:1 | Bagaço/Palha 1:1 | Bagaço/ Palha 1:3 | Palha |
| Celulose | 49,6 | 54,2 | 54,1 | 52,8 | 49,4 |
| Hemicelulose | 3,1 | 4,5 | 4,0 | 4,3 | 4,2 |
| Lignina | 31,8 | 36,2 | 35,8 | 37,8 | 38,2 |
| Cinzas | 3,0 | 1,6 | 1,5 | 0,8 | 0,7 |
| Extrativo | - | - | - | - | - |

A **Figura 1** apresenta a eficiência do pré-tratamento quanto à remoção dos principais componentes. Observa-se que o pré-tratamento ácido promoveu a remoção de aproximadamente 90% de hemicelulose em todas as amostras, indicando que não houve efeitos de mistura em qualquer proporção. Com relação à lignina, a remoção variou de 14% a 26% à medida que o teor de palha nas amostras aumentou. Isto sugere que a lignina da palha é mais suscetível ao pré-tratamento do que a do bagaço. Observou-se ainda que houve baixa remoção de celulose (até 4%), podendo isto ser desconsiderado.

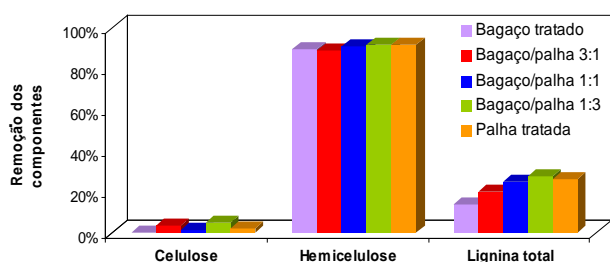


Figura 1: Eficiência do pré-tratamento ácido.

A estrutura morfológica do bagaço e da palha de cana de açúcar foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias (**Figura 2**) indicam que as fibras, tanto do bagaço como da palha, ficaram menos coesas e mais rompidas após o pré-tratamento ácido.

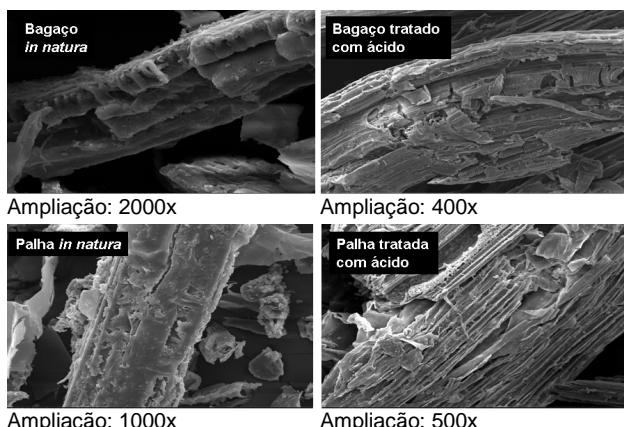


Figura 2: Micrografias do MEV para o bagaço e palha *in natura* e tratados.

De acordo com a **Tabela 2**, a palha *in natura* apresentou índice de cristalinidade (IC) equivalente ao do bagaço, apesar de apresentar menor conteúdo de celulose. Após o pré-tratamento, a palha e o bagaço continham 49,5% de celulose e o IC da palha foi menor que o do bagaço (**Tabela 2**). Não foram observados efeitos de sinergia por se misturar bagaço e palha de cana em qualquer proporção, de forma que a redução discreta observada no IC das amostras com diferentes proporções bagaço/palha resultou somente da média ponderada de IC dos componentes das amostras.

Os resultados da etapa de hidrólise enzimática (**Tabela 3**) confirmam a efetividade do pré-tratamento, uma vez que a conversão em glicose a partir do bagaço e da palha tratados foi maior do que para as amostras *in natura*.

Tabela 2: índice de cristalinidade (IC) de bagaço e palha de cana de açúcar e misturas de ambos.

| Amostra | IC |
|--------------------------|-----|
| Bagaço <i>in natura</i> | 51% |
| Palha <i>in natura</i> | 52% |
| Bagaço tratado | 58% |
| Bagaço/Palha tratado 3:1 | 57% |
| Bagaço/Palha tratado 1:1 | 56% |
| Bagaço/Palha tratado 1:3 | 55% |
| Palha tratada | 55% |

Apesar da palha e do bagaço tratados apresentarem o mesmo teor de celulose (em torno de 49,5%), observou-se que a palha apresentou maior rendimento, ou seja, ela foi mais suscetível à hidrólise enzimática. Este fato indica que a palha é menos recalcitrante do que o bagaço, o que pode ser confirmado também pelos rendimentos em glicose das amostras *in natura*.

Com relação às misturas, pode-se dizer que quanto maior a proporção de palha na mistura, maior foi o rendimento de recuperação de glicose, devido à maior suscetibilidade da palha à hidrólise enzimática.

Tabela 3: Recuperação de glicose do bagaço e da palha de cana de açúcar e misturas de ambos após 72 horas de hidrólise enzimática.

| Material | Rendimento em glicose (g L ⁻¹) | Eficiência na conversão de celulose (%) |
|--------------------------|--|---|
| Palha <i>in natura</i> | 5,5 | 18,7 |
| Bagaço <i>in natura</i> | 3,7 | 12,4 |
| Bagaço tratado | 17,2 | 63,2 |
| Bagaço/Palha tratado 3:1 | 15,6 | 57,2 |
| Bagaço/Palha tratado 1:1 | 16,9 | 62,0 |
| Bagaço/Palha tratado 1:3 | 18,2 | 67,0 |
| Palha tratada | 21,0 | 77,0 |

Conclusões

O pré-tratamento ácido foi eficiente na remoção de hemicelulose, aproximadamente 90%, de misturas bagaço/palha de cana de açúcar em qualquer proporção. Além disso, o tratamento removeu também parte da lignina, mas conservou a celulose. Devido ao efeito do pré-tratamento ácido, o material tratado tornou-se mais acessível ao ataque enzimático do que o material *in natura*.

A hidrólise enzimática confirmou a efetividade do pré-tratamento ácido, além de confirmar outros resultados, os quais comprovam que a palha é menos recalcitrante do que o bagaço.

Misturar bagaço e palha, nas proporções estudadas, não afetou o rendimento de recuperação de glicose, ou seja, a proporção da mistura pode ser flexibilizada de acordo com a demanda do setor sucroalcooleiro.

Agradecimentos

Os autores agradecem, pelo suporte financeiro, ao CNPq, à CAPES e à FINEP.

¹ Moutta R. O., Chandel A. K., Rodrigues R.C. L. B., Silva M. B., Rocha G. J. M., Silva S. S. Statistical Optimization of Sugarcane Leaves Hydrolysis into Simple Sugars by Dilute Sulfuric Acid Catalyzed Process. Sugar Tech 2012;14:53-60.

Prospecção Tecnológica: uso do CO₂ para a formação de gás de síntese

Kamila F. de Farias¹ (IC)*, Lucia G. Appel¹ (O), Telma de Oliveira¹ (CO), Alexandre Barros Gaspar¹ (PQ), Clarissa C. Perrone (Consultora), Lídia M. da S. S. Mendes¹ (Colaboradora), Priscila C. Zonetti¹ (PQ)

kamilla.farias@int.gov.br - Bolsista PIBITI/INT/CNPq

¹Instituto Nacional de Tecnologia

Palavras Chave: PIBITI/INT/CNPq, CO₂, Reação de shift reversa, Prospecção Tecnológica.

Introdução

Atualmente, o aumento dos níveis de CO₂ na atmosfera vem contribuindo para o agravamento do efeito estufa e de inúmeras mudanças climáticas, causando forte impacto ambiental. Visando a mudança desse quadro, vários estudos estão sendo desenvolvidos a fim de obter diversos produtos com alto valor agregado a partir das possíveis transformações químicas do CO₂. Dentre as possibilidades de aproveitamento desse gás, a conversão catalítica de CO₂ via reação de shift reversa (RWGS) se apresenta como uma alternativa interessante para a produção do gás de síntese, o qual pode ser transformado em diversos produtos químicos e combustíveis, tais como metanol, éter dimetílico (DME), olefinas e hidrocarbonetos de uma forma geral, além de contribuir com a diminuição da emissão de gases poluentes na atmosfera (CHEN; CHENG; LIN, 2000)². Para o desenvolvimento desses estudos, a prospecção tecnológica é uma ferramenta muito útil, pois tem como objetivo antecipar e entender as potencialidades, evolução, características e efeitos das mudanças tecnológicas, particularmente a sua invenção, inovação, adoção e uso, sendo possível direcionar e identificar novas tendências. (COATES et al., 2001)¹.

A obtenção da prospecção tecnológica sobre o tema em questão é fundamental para o desenvolvimento de estratégias para novas tecnologias. De fato, a identificação dos países mais atuantes, empresas e centros de pesquisa envolvidos em buscas de novas tecnologias permitirão gerar um panorama sobre o tema, o qual sem dúvida é base para o desenvolvimento de novas linhas de pesquisas e futuras tecnologias.

Este trabalho tem como objetivo a realização de um estudo de prospecção tecnológica referente ao uso do CO₂ para produção de gás de síntese (CO + H₂) via reação RWGS.

Metodologia

1ª Metodologia:

- Busca nas bases de dados: SciFinder Scholar e Derwent Innovation Index
- Período: 2000 a 2011
- Palavra - chave: "reverse water gas shift"

2ª Metodologia:

- Busca nas bases de dados: Derwent Innovation Index e Matheo Patent.
- Período: 1990 a 2012.

- Combinação das palavras-chave "reverse water gas shift" e "carbon dioxide" com os IPC's selecionados na 1ª metodologia.

Resultados e Discussão

Na primeira etapa utilizando a palavra-chave "reverse water gas shift", a base de dados do SciFinder Scholar, na busca inicial recuperou 537 documentos; após a remoção de duplicatas e utilização do filtro pelo tipo de documento (somente patentes), obteve-se 59 patentes. Foi realizada a seguir uma análise e avaliação quanto às patentes pertinentes, sendo selecionados somente 22 documentos. Na base de dados Derwent Innovation Index foram encontradas 63 patentes e destas foram selecionadas como pertinentes somente 18. Comparando as duas bases de dados foram detectados 10 documentos comuns aos dois conjuntos. Então, tem-se um conjunto de 30 patentes sobre RWGS.

Após avaliação dos documentos foram gerados gráficos relacionando o número de patentes com o ano de publicação, o número de patentes por empresa depositante e relativos a participação de cada país no desenvolvimento desta tecnologia.

A Figura 1 apresenta os dados do número de patentes depositadas no período de 2000 a 2011. Os resultados indicam que nos anos de 2010 e 2011 houve um crescimento nos pedidos de patentes relacionados ao processo e a catalisadores utilizados na reação RWGS em relação ao padrão dos anos anteriores.

Verifica-se também que em 2009 ocorreu uma queda no número de pedidos depositados. Este evento pode estar associado à crise mundial.

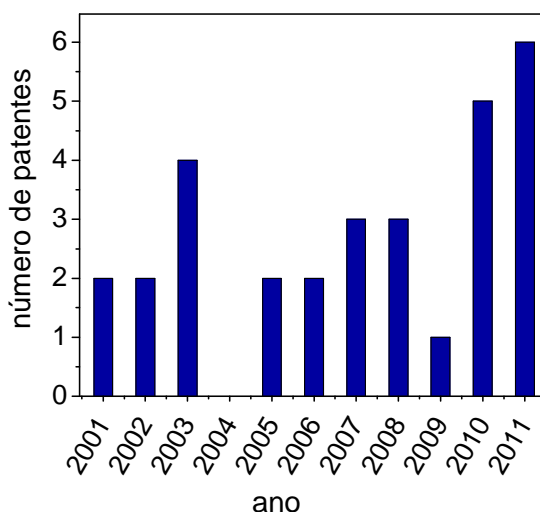


Figura 1. Número de patentes depositadas no período de 2000 a 2011.

A distribuição de patentes por empresa no período considerado indica que o inventor Severinky Alexander J, neste caso pessoa física, (USA) foi o que apresentou o maior número de patentes depositadas, totalizando seis pedidos. Em segundo lugar com duas patentes se destacam United States Dept. of the Navy (USA), General Electric Company (USA), Korea Institute of Science and Technology (Korea), Chevron U.S.A. Inc.(USA), Murata Manufacturing Co., Ltd. (Japão), Saudi Basic Industries Corporation (Arábia Saudita). Vale ainda citar que, a Chevron depositou pedidos de privilégio também no Brasil nos anos de 2005 e 2007, conforme observado nos documentos de patentes recuperados.

A Figura 2 mostra a distribuição do número de patentes em relação aos países de origem.

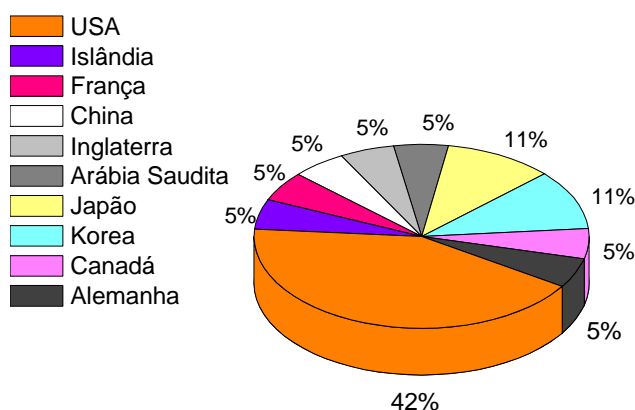


Figura 2: Distribuição do número de patentes por países.

Os resultados indicam que os USA, com 42% das patentes selecionadas, lideram fortemente os investimentos nesta área frente aos demais países. Em seguida destacam-se o Japão e a Coreia que apresentam 11% das patentes.

Após análise dos documentos gerados na primeira metodologia foram selecionados 3 IPC's (Classificação Internacional de Patentes) de maior relevância e frequência com relação ao tema em questão: **C01B31/20**, **C07C 01/12** e **C07C 27/06**.

Uma nova busca foi realizada utilizando a base de dados de patentes Derwent Innovation Index (DII) e o software de análise de patentes Matheo Patent, a partir da combinação de cada um dos três IPC's e da palavra chave definida, considerando o período de 1990 a 2012 (ANTUNES et al, 2000)³.

A estratégia de busca pelo IPC C07C27/06 utilizando para refino o termo "carbon dioxide", recuperou na base de dados Derwent Innovation Index, inicialmente, 268 patentes. Após a avaliação dos especialistas, foram selecionados somente 6 documentos, sendo que das 6 patentes escolhidas, 4 documentos abordam além da reação de RWGS, a reação de Fischer-Tropsch. Com o uso do software Matheo Patent foram obtidas 98 patentes, e destas, 4 foram selecionadas. Após a análise e comparação dos resultados nas duas bases e retirando os documentos em duplicata, foi possível recuperar 6 patentes abordando a reação de RWGS.

Já a busca referente ao IPC C07C01/12, não foi utilizado nenhum termo para refino e a base de

dados Derwent Innovation Index recuperou 180 patentes. Após a avaliação dos especialistas quanto às patentes pertinentes, somente 4 documentos foram selecionados abordando a reação de RWGS. Na base de dados Matheo Patent foram recuperadas 364 patentes, e destas, somente 3 documentos foram classificados pelos especialistas, como pertinentes a reação de RWGS. Comparando os resultados obtidos em ambas as bases, e retirando-se os documentos em duplicata, foram recuperados somente 4 documentos de patentes. Por fim, foi realizada busca referente ao IPC C01B031/20, utilizando a expressão "reverse water gas shift" para refino. Na base de dados Derwent Innovation Index foi possível recuperar 8 patentes. Após a avaliação e análise quanto às patentes pertinentes, somente 1 documento foi selecionado, fazendo referência a reação de RWGS. Para o IPC em questão, não foi realizada busca na base de dados Matheo Patent. A Tabela 2 apresenta um resumo das buscas descritas acima.

Tabela 2. Resumo das buscas referentes à segunda metodologia.

* C= catalisador P= processo

| IPC | C01B31/20 | | C07C01/20 | | C07C27/06 | |
|---------|-----------|---|-----------|---|-----------|---|
| | C | P | C | P | C | P |
| RWGS | - | 1 | - | 1 | - | 2 |
| RWGS+FT | - | - | - | 6 | - | 8 |
| Total | 1 | | 4 | | 6 | |

Após avaliação, análise e remoção das duplicatas, o número total de documentos recuperados considerando a segunda metodologia foi de 10 patentes, sendo que, somente 2 patentes obtidas são consideradas "novas", em relação a reação de RWGS.

Conclusão

Comparando os resultados das buscas com os IPC's obtidos na primeira metodologia, pode-se inferir que o simples uso das palavras-chave, neste caso, foi a melhor estratégia de busca, pois foi possível recuperar um maior número de documentos referentes a reação de RWGS, 30 documentos ao todo. Algumas patentes apresentaram além da reação de RWGS, etapas adicionais como a reação de Fischer-Tropsch, que é um processo muito utilizado para a obtenção de hidrocarbonetos líquidos.

Já entre os IPC's selecionados pelos especialistas, verifica-se que o uso do IPC C07 C27/06, juntamente com a expressão "carbon dioxide" como refino, foi a melhor estratégia de busca, já que foi possível recuperar um número maior de patentes concernentes ao tema em questão.

Agradecimentos

Ao INT pela infraestrutura, ao PIBITI/INT/CNPq pelo fomento. A aluna apoia as atividades de prospecção tecnológica do Acordo de Cooperação – 0050.0065020.11.9 entre PETROBRAS/UFRJ/INT.

³COATES,V. et al. On the future of technological foresight. *Technological Forecasting and Social Change*, New York, v.67, p. 1-17, 2001.

Biocompósitos de Ecobras™ com Vermiculita

Aline L. China^{*1} (IC), Marcelo F. L. de Oliveira² (PG), Marcia G. Oliveira¹ (O)

Aline.china@int.gov.br – Bolsista PIBITI/INT/CNPq

¹DPCM/LAMAP/INT – Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82/106, Rio de Janeiro, RJ

²UERJ/IQ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, R. São F. Xavier, 524, Rio de Janeiro, RJ

Palavras Chave: Polímeros biodegradáveis, vermiculita, biocompósitos.

Introdução

Polímeros biodegradáveis são uma alternativa em comparação aos polímeros convencionais. Eles vêm se destacando nos últimos anos por uma série de vantagens: (i) origem de fonte renovável; (ii) redução do impacto ambiental; e (iii) por ser menos agressivo ao meio ambiente. Boas propriedades como barreira a gases e resistência à umidade são alcançadas. Por outro lado, apresentam baixo desempenho nas propriedades mecânicas e térmicas quando comparadas aos polímeros convencionais^{1,2}. A adição de cargas tem como objetivo a recuperação do desempenho mecânico e boas condições de processamento. Dentro desse universo de polímeros biodegradáveis, há um em especial: o Ecobras™, um copoliéster alifático à base de amido de milho termoplástico produzido pela empresa Corn Products da BASF. O Ecobras™ apresenta uma elevada biodegradabilidade quando comparado com outros bioplásticos. É razoável pensar em utilizar uma fibra ou uma carga inorgânica que confira maior resistência mecânica ao Ecobras™ sem interferir em sua capacidade de biodegradação. A vermiculita, um silicato lamelar da família dos filossilicatos, surge como carga reforçante, conferindo resistência mecânica e térmica à matriz, tornando viável a aplicação em diversos artefatos. Como vantagem, a vermiculita apresenta abundância no Brasil e baixo custo como matéria-prima³. Este trabalho tem por objetivo estudar inicialmente composições envolvendo Ecobras™ e vermiculita, preparadas por intercalação por fusão, utilizando misturador de câmara interna. Os compósitos foram caracterizados por índice de fluidez (IF) e ensaios mecânicos. A biodegradabilidade das misturas foi avaliada em solo simulado por perda de massa e morfologia.

Experimental

Antes do processamento, o Ecobras™ e a vermiculita (resíduo de Santa Luzia, Paraíba, oriundo da extração da bauxita) foram previamente secas em estufa a vácuo na temperatura de 80°C por 24 horas. Os compósitos de Ecobras™ foram preparados por intercalação por fusão na temperatura de 125°C em misturador de câmara interna acoplado a um reômetro de torque com rotores do tipo ROLLER. A velocidade dos rotores foi ajustada em 80 rpm e o tempo total de mistura foi de 8 minutos. Foi utilizada vermiculita tratada

termicamente a 300°C e 500°C por 1 hora. O teor de argila variou em 2,5 e 5,0 phr para cada composição tratada termicamente (**Tabela 1**). As composições foram moldadas por injeção em uma máquina de injeção semi-industrial na temperatura de 135°C para a obtenção de corpos de prova de acordo com a DIN, norma 53504 para realização de ensaios mecânicos.

Tabela 1. Composições estudadas para o preparo das misturas.

| Amostras | Ecobras | Vermiculita | |
|----------------|-----------|----------------------------|----------------------------|
| | Eco (phr) | VMT _{300°C} (phr) | VMT _{500°C} (phr) |
| Eco | 100 | - | - |
| Eco-VMT-3(2,5) | 100 | 2,5 | - |
| Eco-VMT-3(5,0) | 100 | 5,0 | - |
| Eco-VMT-5(2,5) | 100 | - | 2,5 |
| Eco-VMT-5(5,0) | 100 | - | 5,0 |

A fluidez das composições foi realizado em um medidor de índice de fluidez na temperatura de 190°C, carga de 0,925kg e tempo de corte de 10 s, de acordo ISO, norma 1133. A avaliação das propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo elástico) foi realizada em máquina universal de ensaios (EMIC DL-3000) com velocidade de separação de garras igual a 50 mm/min, de acordo com a DIN, norma 53504. A biodegradabilidade foi avaliada em solo simulado de acordo com a ASTM, norma G-160. Determinou-se a perda de massa do polímero puro e seus compósitos com vermiculita tratados termicamente a 300°C após 2 semanas de enterro. Avaliou-se a morfologia por microscopia óptica e eletrônica de varredura.

Resultados e Discussão

A **Tabela 2** mostra os resultados do ensaio do índice de fluidez (IF) do Ecobras™ e seus compósitos com vermiculita em diferentes teores e tratados termicamente a 300°C e 500°C respectivamente.

Tabela 2. Índice de fluidez do Ecobras™ e suas composições

| Amostras | IF(g/10min) |
|----------------|-------------|
| Eco | 6,44 ± 0,62 |
| Eco-VMT-3(2,5) | 5,12 ± 0,73 |
| Eco-VMT-3(5,0) | 4,69 ± 0,35 |
| Eco-VMT-5(2,5) | - |
| Eco-VMT-5(5,0) | - |

Observou-se que os valores do índice de fluidez diminuem à medida que o teor de argila aumenta, independente do tratamento térmico realizado no argilomineral, visto que o Ecobras™ utilizado para o processamento possui índice de fluidez em torno de 4,0 a 9,0 g/10min (190°C, 2,16kg), grau injeção de acordo com especificação do fabricante.. Isso pode ser atribuído à adição da carga no interior da câmara de mistura, promovendo resistência ao escoamento do polímero fundido, restringindo a mobilidade de suas cadeias. Quanto ao desempenho mecânico, a **Tabela 3** mostra os valores de resistência à tração (σ) e alongamento na ruptura (ϵ) e módulo elástico a 1% (E) do Ecobras™ e seus compósitos.

Tabela 3. Propriedades mecânicas do Ecobras™ e suas composições.

| Amostras | σ (MPa) | ϵ (%) | E*(MPa) |
|----------------|----------------|------------------|-------------------|
| Eco | 8,8 \pm 0,4 | 533,9 \pm 52,6 | 170,0 \pm 45,0 |
| Eco-VMT-3(2,5) | 7,6 \pm 0,4 | 555,1 \pm 43,4 | 149,3 \pm 60,5 |
| Eco-VMT-3(5,0) | 5,2 \pm 0,1 | 23,3 \pm 9,6 | 420,0 \pm 85,6 |
| Eco-VMT-5(2,5) | 5,2 \pm 2,5 | 491,6 \pm 34,2 | 177,4 \pm 74,4 |
| Eco-VMT-5(5,0) | 5,6 \pm 0,3 | 42,4 \pm 8,4 | 452,3 \pm 107,2 |

* módulo elástico a 1%

Quanto aos valores de tensão na ruptura, observou-se redução com adição crescente de vermiculita tratada termicamente em diferentes temperaturas em comparação ao copoliéster puro, considerando-se os valores de desvio padrão. Em relação aos resultados do alongamento na ruptura, a adição de 5,0 phr de carga tratada em diferentes temperaturas acarretou redução abrupta em seus valores comparados ao polímero puro, indicando perda de tenacidade. Esse fato pode estar associado à má dispersão da carga na matriz, ocasionando a formação de regiões de alta tensão em diversos pontos no material, tornando-o frágil com fraca adesão interfacial entre os componentes do sistema, levando o corpo de prova a se romper prematuramente. Quanto ao módulo elástico a 1%, a adição de apenas 5,0 phr de vermiculita para os compósitos tratados em diferentes temperaturas acarretou aumento em seus valores comparados aos compósitos com 2,5 phr e à matriz pura. Isto pode ser atribuído à maior rigidez apresentada pela carga em relação à matriz polimérica. Quanto ao ensaio de biodegradabilidade, a **Tabela 4** mostra apenas os resultados da perda de massa do Ecobras™ e seus compósitos tratados termicamente a 300°C após monitoramento de 2 semanas em solo simulado. De maneira geral, o ecobras puro e seus compósitos apresentaram perda de massa aproximadamente entre 18 e 31%. No entanto, observou-se que a adição de argila à matriz polimérica ocasionou uma redução no

estágio de biodegradação em seus valores de perda de massa.

Tabela 4. Perda de massa do Ecobras™ e suas composições tratados termicamente a 300°C após 2 semanas de enterro.

| Amostras | Perda de massa (%) |
|----------------|----------------------------------|
| Eco | 31,8 \pm 4,5 |
| Eco-VMT-3(2,5) | 29,4 \pm 0,9 |
| Eco-VMT-3(5,0) | 18,9 \pm 2,5 |

Esse resultado concorda com as imagens capturadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura.

Conclusões

O Ecobras™ e seus compósitos apresentaram boas condições de processamento em câmara de mistura nas condições estabelecidas sem a ocorrência de degradação do material após a mistura. A adição de apenas 5 phr de vermiculita promoveu aumento no módulo elástico. A perda de massa do Ecobras™ foi maior em relação aos compósitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PIBITI/INT/CNPq pelo auxílio financeiro e a UERJ pelas análises de biodegradabilidade em solo simulado.

¹ Someya, Y.; Kondo N.; Shibata M.; *J.Appl.Pol. Science*, **2007**,106, 730.

² Chivrac, F.; Kadlecova Z.; Pollet, E.; Averous, L. *J Polym Environ*, **2006**, 14,393.

³ Santos, C.P.F.; Melo, D.M.A.; Melo, M.A.F.; Sobrinho, E.V.*Cerâmica*, **2002**, 48(308), 172.

Resumos expandidos
Bolsistas de Outras Fontes de Fomento

Efeito de diferentes pré-tratamentos do inóculo para a produção de bioH₂ utilizando xilose como substrato

Stella B. dos Santos^{1*}(IC), Lívian R. Vasconcelos de Sá^{1,2}(PG), Luiza F. Marcellos¹(PQ) e Viridiana S. Ferreira-Leitão^{1,2}(O)

*stella.santos@int.gov.br - bolsista FINEP

¹Divisão de Catálise e Processos Químicos, INT/MCTI, 20081-312, Rio de Janeiro, Brasil.

²Departamento de Bioquímica, UFRJ, 21941-909, Rio de Janeiro, Brasil.

Palavras Chave: biohidrogênio, pré-tratamento e xilose.

Introdução

A produção de biohidrogênio por culturas mistas utilizando a xilose como substrato tem recebido grande atenção. Este fato está relacionado à possibilidade de se utilizar pentoses provenientes da fração hemicelulósica e assim integrar a produção de Etanol 2G e de Hidrogênio¹. No entanto, a utilização de culturas mistas envolve a etapa de pré-tratamento do inóculo, cuja finalidade é inibir e/ou eliminar os micro-organismos consumidores de H₂ e selecionar os micro-organismos produtores de H₂². Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar diferentes tipos de pré-tratamento do inóculo (ácido, alcalino e térmico) para produção de biohidrogênio utilizando xilose como substrato.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, utilizou-se como inóculo, lodo anaeróbio de estação de tratamento de esgoto. Foram avaliados três tipos de pré-tratamento do inóculo: ácido (pH 2 durante 60 min), alcalino (pH 12 durante 60 min) e térmico (100°C durante 60 min). O meio fermentativo foi composto de 50 mL de inóculo *in natura* ou pré-tratado, 38,6 mL de substrato sintético (xilose 10 g/L) e 1,4 mL de nutrientes³. O pH do meio foi ajustado para 5,5 e o sistema purgado com N₂. Os frascos reacionais foram incubados em shaker a 35°C e 100 rpm durante 96h. Na avaliação do consumo do substrato, foi possível observar que o inóculo *in natura* apresentou uma maior velocidade de consumo da xilose quando comparado aos inóculos pré-tratados (Figura 1), o que está relacionado ao fato deste inóculo não passar por nenhum tipo de seleção de micro-organismos, o que lhe confere uma maior diversidade de população microbiana. Nos inóculos pré-tratados ocorreu apenas a formação dos ácidos acético e butírico, sugerindo deste modo a fermentação do tipo butírica. Já o inóculo *in natura* apresentou uma fermentação do tipo mista, pois além dos ácidos acético e butírico, foi detectada também a produção do ácido propiônico. Após processo fermentativo ambos os inóculos, *in natura* e pré-tratados, apresentaram pH na faixa ácida, característico da fase acidogênica do processo.

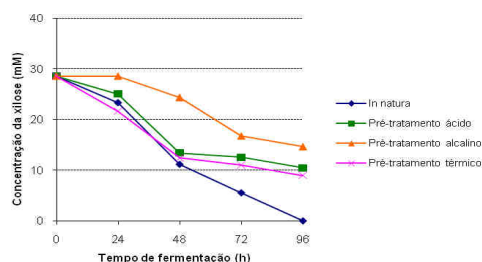


Figura 1. Curva de consumo da xilose.

Os maiores rendimentos de H₂ foram obtidos no tempo de 48h, sendo a produção máxima observada para o inóculo *in natura* (0,95 mol H₂/mol xilose) (Figura 2).

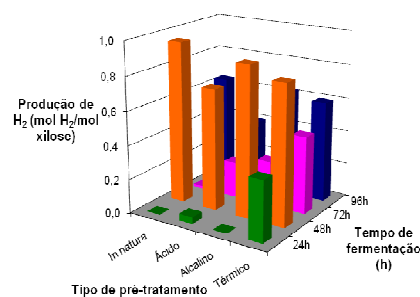


Figura 2.

Produção de biohidrogênio.

Conclusões

Nas condições estudadas não se demonstrou a necessidade de pré-tratamento do inóculo para produção de biohidrogênio a partir da xilose.

Agradecimentos



¹Eriksen, N.T.; Riis, M.L.; Holm, N.K.; Iversen, N. *Biotechnol Lett.* **2011**, 293-300. ²De Sá, L.R.V.; Oliveira, T.C.; Santos, T.F.; Matos, A.; Cammarota, M.C.; Oliveira, E.M.M.; Ferreira-Leitão, V.S. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2011**, 7543-7549. ³De Sá, L.R.V.; Oliveira, M.A.L.; Cammarota, M.C.; Matos, A.; Ferreira-Leitão, V.S. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2011**, 15177-15188.

Cigarro eletrônico versus cigarro tradicional: impressão digital com ultra resolução e precisão através de FT-MS

Adriana F Ferreira^{1*} (IC), Simone C Chiapetta¹ (PQ), Rosineide C Simas^{2,3} (PQ), Eduardo M Schmidt (PG)², André Luiz Oliveira Silva⁴ (PQ), Marcos N Eberlin² (PQ)

adriana.figueiredo@int.gov.br

¹ Instituto Nacional de Tecnologia, DQAN, LAQAM, Rio de Janeiro – RJ.; ² ThoMSon Laboratório de Espectrometria de Massa, Instituto de Química, Universidade de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.; ³ Departamento de Produção e Saúde Animal (DAPSA); Universidade Estadual Paulista (Unesp).; ⁴ Gerência de Produtos Derivados do Tabaco (GPDTA), Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)

Palavras Chave: Cigarro comercial, cigarro eletrônico, FT-MS

Introdução

A Organização Mundial de Saúde (OMS) indica o tabaco com um fator de risco para seis das oito principais causas de morte no mundo, matando uma pessoa a cada seis segundos causando mais de cinco milhões de falecimentos, com previsão de mais de oito milhões em 2030 se nenhuma medida for tomada¹.

O cigarro eletrônico, também chamado de e-cigarro, e-cig ou e-cigarrete é um dispositivo eletrônico, que tenta imitar em forma e função um cigarro comum, composto de cartucho (filtro), parte eletrônica e bateria. Até o momento são relatados poucos estudos sobre os potenciais danos do cigarro eletrônico. Ainda assim, a OMS não recomenda o dispositivo² e a ANVISA proibiu formalmente sua importação e comercialização no Brasil³.

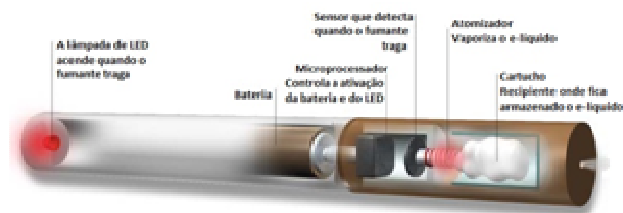


Figura 1: Estrutura Básica de um cigarro eletrônico⁴

Este trabalho teve como objetivo comparar os perfis dos espectros de massas, nos modos positivo e negativo, utilizando fonte de ionização por eletrospray (ESI) nas fumaças de cigarro comercial e cigarro eletrônico.

Resultados e Discussão

As Figuras 2 e 3 apresentam os perfis dos espectros de massas obtidos, nos modos negativo e positivo, respectivamente.

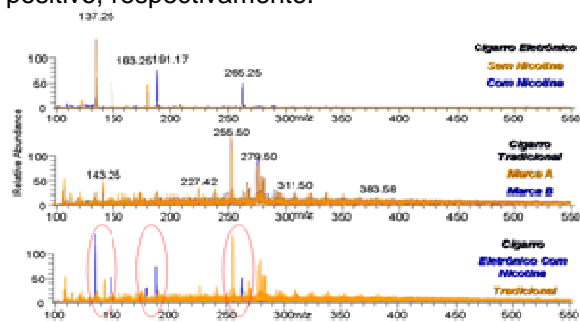


Figura 2: Espectro de massa no modo negativo para a fumaça do cigarro tradicional e cigarro eletrônico

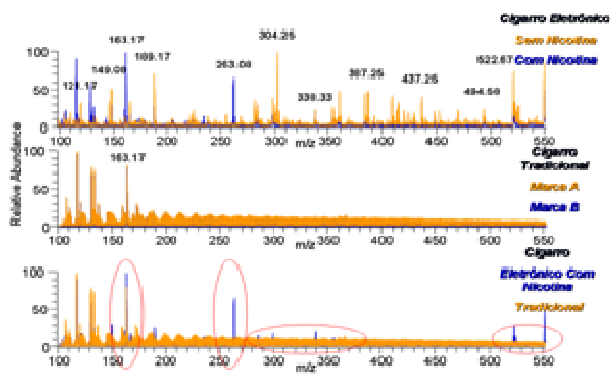


Figura 3: Espectro de massa no modo positivo para a fumaça do cigarro tradicional e cigarro eletrônico

Conclusões

A comparação entre os perfis dos espectros de massas nos modos negativo e positivo demonstrou claramente a diferença entre os dois produtos onde temos o cigarro comercial com a geração de muitos íons em toda a faixa estudada, o que já era esperado devido a queima do tabaco e o cigarro eletrônico com baixa produção de íons. A técnica utilizada permitiu a identificação de várias substâncias presentes na fumaça do cigarro fornecendo um melhor conhecimento da matriz, embasando estudos para o aumento do controle e a restrição de substâncias prejudiciais a saúde, possibilitando metodologias auxiliares para a fiscalização da indústria do tabaco e futuras legislações.

Agradecimentos



- [1] www.who.int/tobacco/mpower/2008/en/, <acessado em 07/2012>
 [2] World Health Organization. WHO Study Group on Tobacco Product Regulation Report on the Scientific Basis of Tobacco Product Regulation WHO Technical Report Series, no. 955 (2010) – Available in: http://www.who.int/tobacco/publications/prod_regulation/tsr_955/en/index.html
 [3] ANVISA - Resolução - RDC Nº 46, DE 28 DE AGOSTO DE 2009.
 [4] <http://www.electroniccigarettesolutions.com/green-smoke> <acessado em 07/2012>

ESTUDO PRELIMINAR DO REGIME DE FUMADA NA REGIÃO CENTRAL DA CIDADE DO RIO DE JANEIRO

*Luiz Alberto Geaquinto¹ (IC), Leonardo S. Villar¹ (PQ), Almir B. Maciel¹ (TC), Annibal D. Pereira Netto² (PQ), Simone C. Chiapetta^{1,2} (O)

luiz.geaquinto@int.gov.br - bolsista FAPERJ

¹ Instituto Nacional de Tecnologia, DQAN, LATAB, Rio de Janeiro – RJ., ² Universidade Federal Fluminense, IQ, GQA, LAQFA, Niterói – RJ.

Palavras Chave: Tabagismo, regime de fumada, dependência, carcinogênese.

Introdução

Os cigarros são produtos que contêm mais de 8000 substâncias tóxicas, sendo que algumas apresentam potencial carcinogênico¹. Entre tais substâncias são encontradas na fumaça a nicotina, o benzeno, metais-traço, etc.

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (WHO) cigarros causarão a morte de aproximadamente 10 milhões de pessoas/ ano em 2020. Por isso, estudos para a determinação das substâncias presentes na fumaça, se mostram de grande relevância², sendo necessário avaliar o perfil do regime de fumada do brasileiro para comparação com os métodos ISO (perfil brando), Massachussets e Canadense (perfil intenso), metodologias bastante utilizadas em estudos envolvendo cigarros.

Este estudo teve como objetivo verificar através da avaliação do tempo de tragada, intervalo entre as tragadas e número de tragadas por cigarro, além do perfil dos fumantes, determinar qual a metodologia, dentre as usuais, que melhor se ajusta e propor um padrão brasileiro para fumar os cigarros mecanicamente, obtendo assim, dados mais próximos da realidade brasileira para as substâncias tóxicas presentes na fumaça.

Resultados e Discussão

Uma amostra de 500 fumantes foi monitorada na região central da cidade do Rio de Janeiro, representando 66,4% homens e 33,6% mulheres (Figura 1a). A faixa etária predominante foi entre 21 e 35 anos (57,8%) e 55,2% dos fumantes apresentou IMC menor que 25 (Figura 1b e 1c, respectivamente).

Os resultados obtidos para o tempo de tragada apresentaram variações de 1 a 4 s, sendo que 62,25% dos fumantes apresentaram tempo igual a 2 s (Figura d). O número de tragadas sugere uma distribuição bastante ampla, sendo que foi observado o maior número de fumantes apresentando 6 a 8 tragadas por cigarro (Figura 1e). O intervalo entre as tragadas também apresentou ampla distribuição, predominando fumantes com intervalo na faixa de 15 a 20 s (Figura 1f).

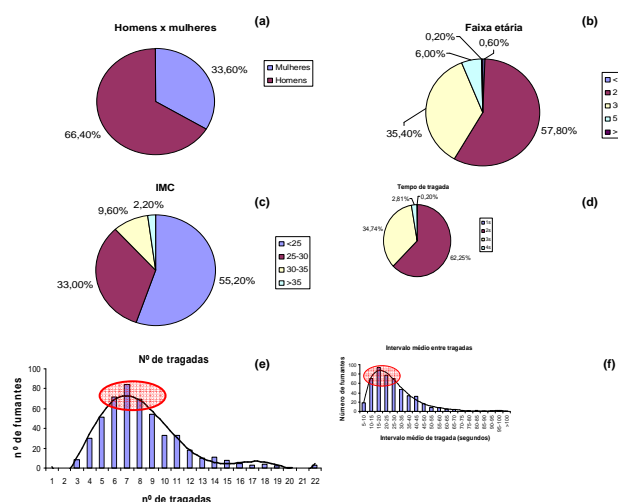


Figura1. Dados monitoramento (n=500)

Conclusões

O grupo de fumantes estudados apresentou ampla variação do regime de fumada com número de tragadas comparável ao método ISO e intervalo entre as tragadas similar aos métodos Massachussets e Canadense, o tempo de tragada encontrado é o mesmo utilizado nas três metodologias citadas.

O volume de tragada é o principal fator a ser avaliado por estar diretamente relacionado à quantidade de substâncias tóxicas ingeridas. Os resultados obtidos neste estudo evidenciam a necessidade da ampliação do monitoramento para ambientes com fatores externos diferenciados como, por exemplo, ambientes em que os fumantes se encontram sob o efeito de bebidas alcoólicas.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, ANVISA, INT

¹ Thielen A., Klus H., Muller L. (2008). Tobacco smoke: Unraveling a controversial subject. *Experimental and Toxicologic Pathology*. 60, 141–156.

² WHO Tobacco Laboratory Network (WHO TobLabNet).

Determinação de Furfural em Cachaças Empregando um Sistema Fia com Detecção Espectrofotométrica

Rodrigo F. M. Freitas^{*1,2} (IC), Felipe S. Semaan² (PQ), Ricardo J. Cassella² (PQ), Simone C. Chiapetta¹ (PQ)

rodrigo.freitas@int.gov.br – Estagiário CIEE

¹ Instituto Nacional de Tecnologia, DQAN, LAQAM, Rio de Janeiro – RJ., ² Departamento de Química Analítica, Universidade Federal Fluminense, Niterói – RJ.

Palavras Chave: Cachaça, FIA, UV-VIS.

Introdução

A quantificação de compostos furânicos na cachaça é de fundamental importância tanto por questões organolépticas quanto por questões legais. Tais compostos são formados quando os alcoóis produzidos pela fermentação dos açúcares da cana de açúcar são submetidos às altas temperaturas do processo de destilação da bebida^[1]. A concentração de furfural nas cachaças deve ser inferior ao limite máximo permitido pela legislação brasileira, ou seja, deve ser menor que 5 mg para cada 100 mL de álcool anidro.

Diante deste quadro fica evidente a necessidade de que sejam desenvolvidas metodologias analíticas para o controle da concentração de furfural na cachaça. O método normatizado pelo MAPA^[2] prevê a reação entre o furfural e o íon anilínio em meio etanólico e a medição espectrofotométrica do produto formado (Fig. 1).

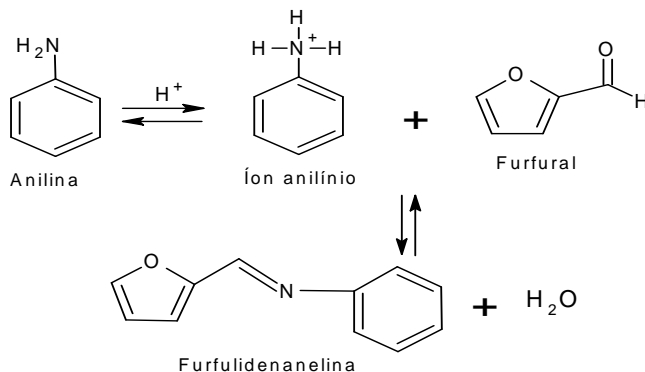


Figura 1. Reação do íon anilínio com o furfural.

O objetivo deste trabalho é propor uma metodologia baseada na medição espectrofotométrica do produto formado em um sistema de análises por injeção em fluxo contínuo (Flow Injection Analysis, FIA).

Resultados e Discussão

O sistema FIA foi montado segundo o diagrama utilizando-se uma bomba peristáltica de oito canais equipada com tubos de PVC flexível (Tygon). Nas condições otimizadas, o íon anilínio foi formado pela confluência de soluções de ácido acético e anilina, uma vez formado, o íon anilínio foi direcionado para a bobina onde ocorre a reação com o furfural contido na amostra formando a furfuridenanilina de coloração rosa e detectados por espectrofotômetro Femto 700 plus (Fig.2).

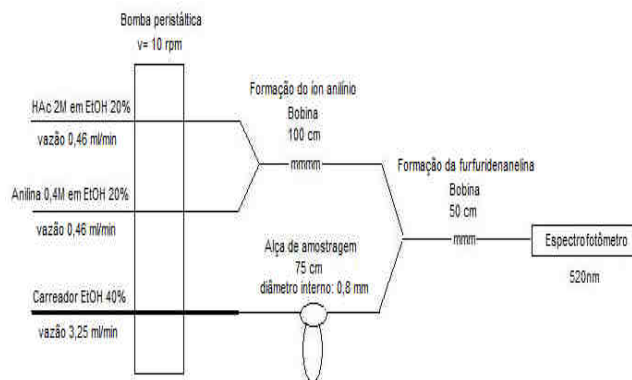


Figura 2. Esquema sistema FIA.

Os padrões utilizados foram preparados com base no procedimento do MAPA [2]. Inicialmente foi preparada uma solução estoque a partir do padrão individual de furfural (Merck, ≥98%) utilizando uma solução 20% de etanol. A partir desta preparou-se uma curva de analítica em seis níveis de concentração (0,05; 0,10; 0,26; 0,41; 0,51 mg/100 mL).

Cinco amostras de cachaça de diferentes procedências foram selecionadas, cada uma das amostras foi previamente destilada. Todas as amostras (destilada e não destilada) foram diluídas até obterem teor alcoólico de 20%, para que não houvesse efeito Schlieren por ocasião da injeção, em seguida foram analisadas utilizando o sistema FIA.

A curva analítica apresentou coeficiente de correlação quadrado igual a 0,9988 (Fig. 3). Os resultados das análises das amostras de cachaça, destilada e não destilada são apresentados na Tabela 1. O resultado da amostra 1 utilizando o método FIA foi comparado com o resultado obtido pela metodologia descrita pelo MAPA^[2] não sendo observada diferença significativa entre os resultados (Tabela 2).

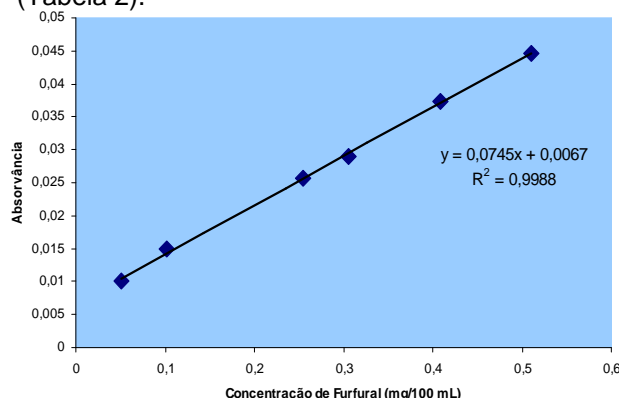


Figura 3. Curva analítica para determinação de furfural por FIA.

Tabela 1. Resultado da concentração de furfural para amostras destiladas e não destiladas.

| Amostras | Grau Alcoólico (%) | Concentração de Furfural (mg/100mL álcool anidro) |
|-----------------------|--------------------|---|
| Cachaça 1 redestilada | 39 | 0,4796 |
| Cachaça 1 | 39 | 1,2597 |
| Cachaça 2 redestilada | 39 | 0,8006 |
| Cachaça 2 | 39 | 1,5121 |
| Cachaça 3 redestilada | 41 | 0,4779 |
| Cachaça 3 | 41 | 1,0018 |
| Cachaça 4 redestilada | 38 | 1,1986 |
| Cachaça 4 | 38 | 1,6956 |
| Cachaça 5 redestilada | 43 | 0,3933 |
| Cachaça 5 | 43 | 0,8719 |

Tabela 2. Comparação do método FIA com o método descrito pelo MAPA.

| Concentração de Furfural (mg/100mL de álcool anidro) | |
|--|---------------------|
| Amostra | Cachaça 1 destilada |
| Grau alcoólico (%) | 39 |
| FIA | 0,4796 |
| Estático (MAPA) | 0,4805 |

Pôde-se observar uma grande variação de concentração ao comparar a matriz destilada e a não destilada, tal fato deve-se a presença de interferentes carbonilados, devido a reação utilizada confirmar apenas a presença de aldeídos e cetonas, não sendo seletiva. Em virtude da diferença encontrada optou-se por fazer uma adição padrão de furfural antes da destilação obtendo-se valores de recuperação ao redor de 86% do padrão adicionado na amostra.

Conclusões

Pôde-se observar a sua eficiência na quantificação de furfural em cachaças destiladas utilizando-se de reagentes com menores concentrações, menor quantidade de amostra e um tempo menor para a realização da análise em comparação com a metodologia acreditada pelo MAPA. Observou-se, também, a necessidade da destilação da amostra antes da realização da quantificação de furfural.

Agradecimentos



¹ Lo Coco F, Ceccon L, Valentini C, Noveli V, J. Chromatography, 590, 1992, 196.

² BRASIL. Instrução Normativa n. 24, de 14 de julho de 2009. Requisitos e critérios específicos para funcionamento dos Laboratórios de Análises de Resíduos e Contaminantes em Alimentos

Quantificação de Nicotina para Verificação da Homogeneidade do Fumo na produção de Cigarros

Simone C. Chiapetta^{1,2*} (PQ), Adriana F. Ferreira¹ (IC), Breno S. Tebaldi¹ (IC), Carlos E. Cardoso^{1,3} (PQ), Annibal D. Pereira Netto² (PQ)

adriana.figueiredo@int.gov.br

¹ Instituto Nacional de Tecnologia, DQAN, LAQAM, Rio de Janeiro – RJ.; ² Universidade Federal Fluminense, IQ, GQA, LAQAF, Niterói - RJ.; ³ Universidade Severino Sombra, Vassouras, Rio de Janeiro – RJ.

Palavras Chave: Cigarro comercial, CG-FID, Coresta n°62, Homogeneidade

Introdução

Neste século mais de um bilhão de pessoas morrerão no mundo por causa do tabagismo, a menos que uma medida urgente seja tomada. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), o tabagismo é tão devastador ao corpo humano que é um fator de risco para seis das oito principais causas de morte no mundo¹. Alternativas para solucionar esta questão seria a aplicação de estratégias regulatórias efetivas que permitam proteger, conscientizar e legislar sobre o tema, além do perfeito conhecimento da composição dos produtos derivados do tabaco produzidos no país, principalmente os cigarros. Este trabalho teve por objetivo realizar estudos para avaliar a homogeneidade do tabaco empregado na produção de cigarros, usando a nicotina como indicador de forma a viabilizar estudos em amostras menores que as preconizadas pelo Método CORESTA N°24².

Resultados e Discussão

Foram utilizadas duas diferentes marcas de cigarros nacionais de mesmo lote (verificação da homogeneidade dos lotes, n=20) e de diferentes lotes (verificação da homogeneidade do *blend*, n=10), sendo cada marca avaliada em três níveis de concentração (baixa, média e alta) de nicotina na fumaça. O perfil cromatográfico pode ser visualizado na figura 1.

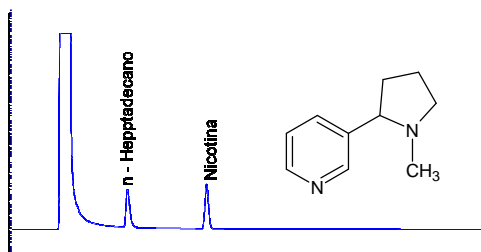


Figura 1: Cromatograma característico do Padrão de Nicotina 1000 mg/L e estrutura química

O teor de nicotina dos seis tipos de cigarros estudados foram calculados através da curva analítica obtida (Figura 2) onde os resultados encontrados para o estudo da homogeneidade do lote são apresentados na Tabela 1 e o estudo da homogeneidade do blend, na Tabela 2.

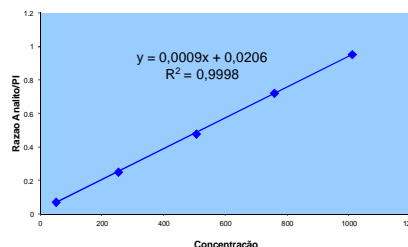


Figura 2: Curva Analítica

Tabela 1: Resultados do Estudo da Homogeneidade do Lote.

| | Nível de concentração | Teor de Nicotina na Fumaça (mg/cigarro) | Número de Maços Analisados | Concentração Média (mg/g) |
|---------|-----------------------|---|----------------------------|---------------------------|
| Marca 1 | Baixo | 0,1 | 20 | 12,9 |
| | Médio | 0,4 | 20 | 13,0 |
| | Alto | 0,7 | 20 | 14,2 |

Tabela 2: Resultados do Estudo da Homogeneidade do Blend.

| | Nível de concentração | Teor de Nicotina na Fumaça (mg/cigarro) | Número de Maços Analisados | Concentração Média (mg/g) |
|----------------|-----------------------|---|----------------------------|---------------------------|
| Marca 2 Lote 1 | Baixo | 0,1 | 10 | 12,5 |
| | Médio | 0,4 | 10 | 10,1 |
| | Alto | 0,7 | 10 | 11,5 |
| Marca 2 Lote 2 | Baixo | 0,1 | 10 | 12,2 |
| | Médio | 0,4 | 10 | 9,50 |
| | Alto | 0,7 | 10 | 11,7 |

Conclusões

A conformidade das amostras foi verificada através de testes estatísticos, a aplicação da metodologia deste trabalho permitiu atestar a homogeneidade dos lotes analisados.

Tal abordagem representa uma necessidade no intuito de aperfeiçoar os procedimentos adotados pelos órgãos fiscalizadores e reguladores garantindo que uma menor quantidade de maços represente o todo, além de criar condições para que metodologias analíticas mais rápidas e eficientes sejam desenvolvidas.

Agradecimentos



¹ Organização Mundial da Saúde/Organização Panamericana de Saúde, U.S Department of Health and Human Services. Convenção Quadro Internacional de Controle do Uso do Tabaco 1999, 2000, 2003.

² Coresta Recommended Method N° 62 Determination of Nicotine in Tobacco and Tobacco Products by Gas Chromatographic Analysis. N° 24 Cigarettes - Sampling.



Rio de Janeiro
14-15 Agosto 2012