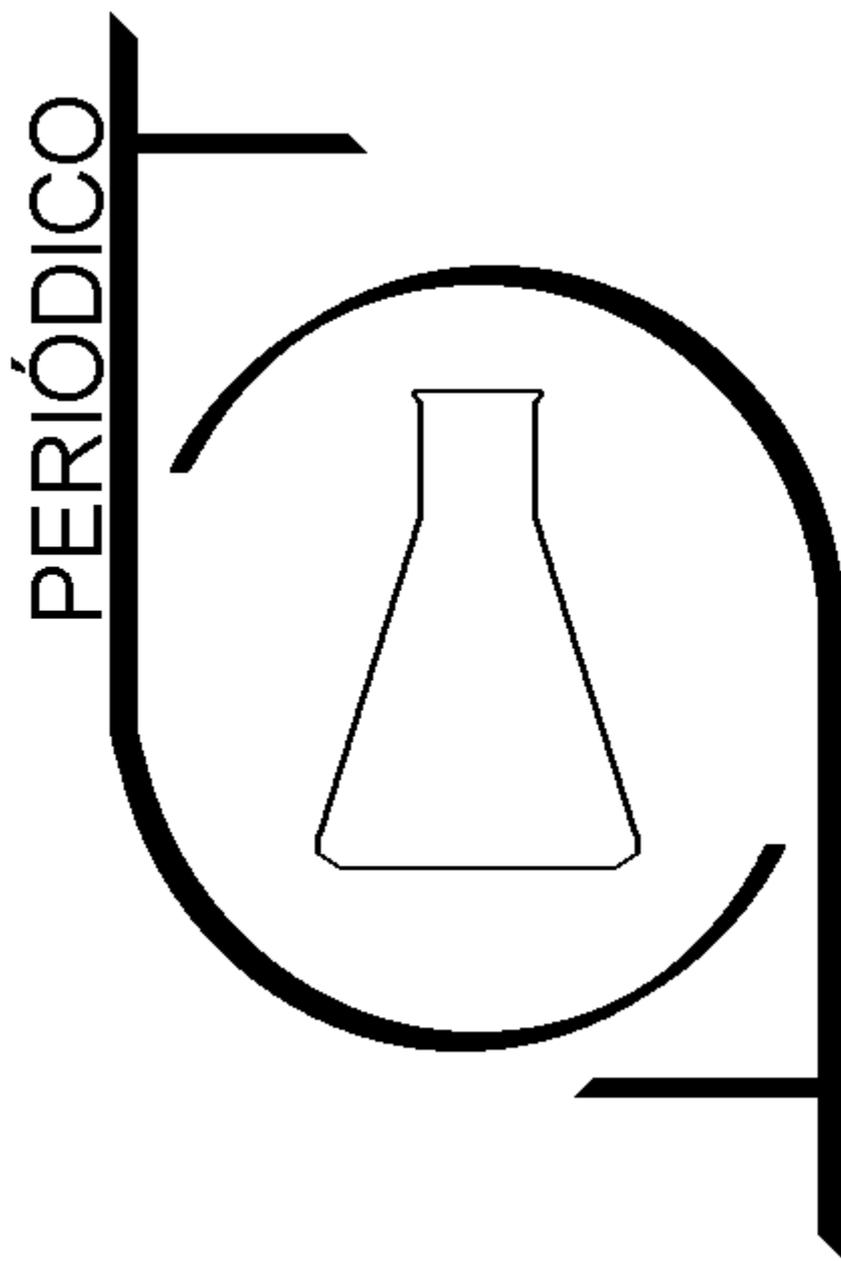


Tchê Química

Volume 04 - Número 07 - 2007 ISSN 1806-0374



Órgão de divulgação científica e informativa

www.tchequimica.com

PERIÓDICO
Tchê Química

Volume 04 – Número 07 – 2007

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Periódico Tchê Química: órgão de divulgação científica e informativa [recurso eletrônico] / Grupo Tchê Química – Vol. 1, n. 1 (Jan. 2004)- . – Porto Alegre: Grupo Tchê Química, 2005 - Semestral.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

<<http://www.tchequimica.com>>

<<http://www.tchequimica.tk>>

Descrição baseada em: Vol. 2, n. 4 (ago. 2005).

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

Bibliotecário Responsável

Ednei de Freitas Silveira

CRB 10/1262

PERIÓDICO
Tchê Química

Volume 04 – Número 07 – 2007

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

Comissão Editorial

Eduardo Goldani

Luis Alcides Brandini De Boni

Ednei de Freitas Silveira – *Bibliotecário Responsável*

Conselho de Alto Nível

- Dr. Francisco José Santos Lima, lima@tchequimica.com, Brasil, RN.
- Dr. Carlos Eduardo Cardoso, cardoso@tchequimica.com, Brasil, RJ.
- Dr. Lavinel G. Ionescu, lavinel@tchequimica.com, Porto Alegre, RS – Brasil.
- Dr. Sergio Machado Corrêa, correa@tchequimica.com, Brasil, RJ.
- Dra. Maria Natália Botelho Marques da Silva, botelho@tchequimica.com, Lisboa - Portugal.
- M.S. Daniel Ricardo Arsand, arsand@tchequimica.com, Brasil, RS.
- M.S. Walmilson de Oliveira Santana, santana@tchequimica.com, Brasil, AL.

Grupo de Consultores Especiais do Periódico Tchê Química

- Masurquede de Azevedo Coimbra (Farmacêutico e Químico), coimbra@tchequimica.com, RS.
- Aline Maria dos Santos (Bacharel em Química), santos@tchequimica.com, SP.

Periódico Tchê Química

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

Divulgação *on-line* em www.tchequimica.com

Missão

Publicar artigos de pesquisa científica que versem sobre a Química e ciências afins.

A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.

Solicitam-se alterações, quando necessário.

Correspondências e assinaturas

www.tchequimica.com

Mensagem ao leitor

Caros Leitores

Para auxiliar os autores, será disponibilizado um arquivo que servirá de modelo para o envio de artigos para serem publicados nos próximos números da revista.

Maiores informações em breve no site do Grupo Tchê Química.

Atenciosamente,

Grupo Tchê Química

Índice

Artigo / Article



OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO ENZIMÁTICO ATRAVÉS DO MONITORAMENTO DE PARÂMETROS CINÉTICOS

*Mestre em Engenharia,
Pesquisadora do Pólo de
Inovação Tecnológica do
Paranhana – FACCAT/SCT,
RS*

[Página – 16](#)

Artigo / Article



IMPACT OF AIRCRAFT TRAFFIC EMISSIONS ON OZONE FORMATION AT THE RIO DE JANEIRO URBAN AREA

Guimarães, C.S., Arbilla, G.,
Corrêa, S.M., Gatti, L.V.

UFRJ, IPEN.

[Página - 21](#)

Artigo / Article



CORANTES NATURAIS FRENTE ÀS TENDÊNCIAS MUNDIAIS

Rafael Poloni
LACOS, Faculdade de Farmácia

UFF

[Página - 33](#)

Artigo / Article

PARÂMETROS DE REATIVIDADE MOLECULAR

Dr. Francisco José Santos Lima, Roseane Maria de Melo, Ademir Oliveira da Silva e Cláudio César de Medeiros Braga. UFRN, CEFET-RN.

[Página – 7](#)

Artigo / Article

TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DA ÁGUA DE LAVAGEM PROVENIENTE DA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

De Boni, L.A.B., Goldani, E., Milcharek, C.D., Santos, F. A. dos. ULBRA, UFRGS, PUCRS.

[Página – 41](#)

Entrevista / Interview

Ana Claudia Sturaro - fala a respeito dos catalisadores e antioxidantes que a DEGUSSA oferece no mercado brasileiro para biodiesel.

[Página – 31](#)

AGENDA - [Página – 5](#)

AGENDA

I congresso Norte-Nordeste de química

Campus Central da UFRN

Data: 2 a 4 de abril de 2007.

Informações:

<http://www.agecom.ufrn.br/conteudo/noticias/noticia.php?id=2871&place=2>

XLVII Congresso Brasileiro de Química

Data: 17 a 21 de setembro de 2007

Local: Natal/RN - BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abq.org.br/cbq/>

E-mail: abqnacional@abq.org.br

Telefone: (0XX21) 2224-4480

Fax: (0XX21) 2224-4480

1º Fórum Nacional de Resíduos Sólidos

Data: 19 a 21 de março de 2007

Local: Porto Alegre/RS – BRASIL (FIERGS - Teatro do SESI, Av. Assis Brasil, 8787)

Realização: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental

Informações: http://www.institutoventuri.com.br/forum_hot.htm

E-mail: abes-rs@abes-rs.org.br

Av. Júlio de Castilhos, 440 sala 42, Porto Alegre-RS

Telefone: (0XX51) 3212-1375

1º Encontro Inovações Tecnológicas no Saneamento Lodos e Odores

Data: 17 a 19 de abril de 2007

Local: Porto Alegre/RS – BRASIL (Salão de Eventos do Hotel Plaza São Rafael)

Realização: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental

Informações: <http://www.abes-rs.org.br/innov-tec/index.htm>

E-mail: abes-rs@abes-rs.org.br

Av. Júlio de Castilhos, 440 sala 42, Porto Alegre-RS

Telefone: (0XX51) 3212-1375

II Seminário sobre Tecnologias Limpas Sustentabilidade e Competitividade

Data: 20 a 22 de junho de 2007

Local: Porto Alegre/RS – BRASIL (Campus Central da UFRGS)

Realização: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental

Informações: <http://www.abes-rs.org.br/sem-tec-limpas/index.htm>

E-mail: abes-rs@abes-rs.org.br

Av. Júlio de Castilhos, 440 sala 42, Porto Alegre-RS

Telefone: (0XX51) 3212-1375

II Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos AIDIS

Data: 3 a 6 de outubro de 2007

Local: Villa del Mar - CHILE

Realização: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental e Associação Interamericana de Engenharia Sanitária e Ambiental

Informações: <http://www.abes-rs.org.br/2-congresso-residuos-solidos/index.htm>

E-mail: abes-rs@abes-rs.org.br

Av. Júlio de Castilhos, 440 sala 42, Porto Alegre-RS

Telefone: (0XX51) 3212-1375

5º Simpósio Brasileiro de Educação Química (SIMPEQUI)

Data: 9 a 11 de julho de 2007

Local: Fortaleza/CE – BRASIL

Realização: Associação Brasileira de Química

Informações: <http://www.abq.org.br/simpequi/>

E-mail: abqnacional@abq.org.br

Telefone: (0XX21) 2224-4480

Fax: (0XX21) 2224-4480

III Congresso Internacional do Alumínio

Data: 22 a 24 de maio de 2007

Local: São Paulo/SP – BRASIL

Realização: ABAL - Associação Brasileira do Alumínio

Informações: <http://www.abal.org.br>

E-mail: aluminio@abal.org.br

Telefone: (0XX11) 5084-1544

VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica - COBEQ/IC

Data: 29 de julho a 1 de agosto de 2007

Local: São Carlos/ SP – BRASIL (UFScar)

Realização: Associação Brasileira de Engenharia Química

Informações: <http://www.ufscar.br/cobeqic07/>

E-mail:

cobeqic07@power.ufscar.br

Fax: (0XX16) 3351-8266

Coordenação-Geral das Indústrias Químicas e Transformados Plásticos - CGTP, do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - MDIC, sob a Coordenação-Geral do Sr. Zich Moyses Júnior, coordena quatro Fóruns de Competitividade, a saber:

- a) Fórum da Cadeia Produtiva de Agroquímicos.
- b) Fórum da Cadeia Produtiva de Fármacos e Medicamentos.
- c) Fórum da Cadeia Produtiva do Plástico.
- d) Fórum da Cadeia Produtiva de Produtos de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos .

Os Fóruns contam com a participação do setor produtivo e do governo. Nesse espaço são discutidas as políticas para a dinamização de cada um dos setores envolvidos. Maiores detalhes podem ser obtidos no endereço : <http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/sdp/proAcao/forCompetitividade/oQueSao.php> .

O documento oficial de cada Fórum é denominado de Nota Técnica: o documento que contém os encaminhamentos das discussões, informações estatísticas, dados de comércio , informações de linhas de crédito e financiamento, entre outros . Esses documentos são de domínio público e podem ser obtidos no endereço: <http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/sdp/proAcao/forCompetitividade/NotasTecnicas.php>

Também na página do Ministério (www.desenvolvimento.gov.br) é possível acompanhar as discussões acerca do Sistema Globalmente Harmonizado - GHS, tratado internacional do qual o Brasil é signatário, que visa simplificar e padronizar a rotulagem de embalagens.

Seminário Internacional – Soja: recurso renovável para usos industriais não alimentares

Data: 11 e 12 de abril de 2007

Local: Rio de Janeiro/RJ – BRASIL (Windsor Barra Hotel)

Realização: Embrapa

Informações:

http://www.cnpsa.embrapa.br/soja2007/index_p.php

6º curso de biodiesel da EMBRAPA e American Oils Chemist's Society (AOCS), "Biodiesel: Market, Trends, Chemicals and Production", .

Data: 10 de abril de 2007

Local: Rio de Janeiro/RJ – BRASIL (Windsor Barra Hotel)

Realização: Embrapa

Informações:

http://www.cnpsa.embrapa.br/soja2007/biodiesel/evento_pt.php

E-mail soja2007@cnpsa.embrapa.br.

PARÂMETROS DE REATIVIDADE MOLECULAR

*Francisco José Santos Lima¹, Roseane Maria de Melo¹,
Ademir Oliveira da Silva¹ e Cláudio César de Medeiros Braga²*

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
C.C.E.T. - Departamento de Química

²Centro Federal de Educação Tecnológica - CEFET/RN

*e-mail: limafjs@yahoo.com, ro_mmelo@yahoo.com.br,
ademiros@ufrnet.br, claudio@cefetrn.br*

RESUMO - A distribuição de carga parcial depende criticamente da geometria e do ambiente químico. Os parâmetros de reatividade molecular avaliam a contribuição relativa da carga de cada átomo em uma molécula em relação a todos os demais elementos presentes. A associação destes parâmetros com a geometria das moléculas tornam-se úteis na avaliação das reatividades das substâncias e na interpretação de suas respectivas propriedades físico-químicas. Neste presente trabalho, foram desenvolvidos argumentos teóricos para os parâmetros de reatividade molecular (PRM), que foram comparados com propriedades físico-químicas conhecidas dos solventes selecionados: água, etanol, acetona, nitrometano e algumas soluções destes, pois são estratégicos na síntese de compostos inorgânicos. Por meio do programa WebLab ViewerPro, foram realizadas a modelagem molecular, a determinação dos ângulos, da distância de ligação e o cálculo de carga parcial. Os valores dos parâmetros gerados pelas avaliações das cargas parciais, em conjunto com a geometria molecular, proporcionaram uma análise qualitativa das possíveis localidades mais reativas na superfície das estruturas dos sistemas químicos que favorecem regiões de potencial interação a nível molecular.

Palavras-chave: Parâmetros de reatividade molecular, cargas parciais, sistemas moleculares.

ABSTRACT - The distribution of charge partial depends critically of the geometry and of the environment chemical. The parameters of reactivity molecular evaluate the contribution relative of the charge of either atom in the molecule in relation the all too much elements present. The association of these parameters with the geometry of the molecules becomes useful in the evaluation of the reactivities of the substances and in the interpretation of yours respective properties physical-chemistries. In this present work, were developed arguments theoretical for the parameters of reactivity molecular (PRM), that were compared with properties physical-chemistries acquaintances of the solvents selected: water, ethanol, acetone, nitromethane and some solutions of these, because are strategic in the synthesis of compounds inorganic. Through of the program WebLab ViewerPro, were accomplished the modelling molecular, the determination of the angles, of the distance of bond and the calculation of charge partial. The values of the parameters generated by the evaluations of the charges partials, together with the geometry molecular, they provided the analisys qualitative of the possible places more reactive in the surface of the structures of the systems chemical that favour areas of potential interaction the level molecular.

Keywords: Parameters of reactivity molecular, partials charges, molecular systems.

INTRODUÇÃO

A distribuição de carga parcial teoricamente é dada por $d_i = \delta q_i dt$, na qual revela como a carga residual sobre determinado elemento se apresenta, quando ocorre redistribuição da densidade eletrônica de um átomo em uma molécula, após a formação das ligações e depende criticamente da geometria e do ambiente químico [SHRIVER et al., GEORGE, CHANDRA]. Os parâmetros de reatividade molecular foram genericamente definidos como:

$$\mathfrak{R} = \frac{\int q_i dt}{\sum_{i=1}^n \left| \int q_i dt \right|} \quad (\text{eq. 01})$$

e avaliam a contribuição relativa da carga de cada átomo em uma molécula em relação a todos os demais elementos presentes de mesma natureza, sendo possível definir o parâmetro de reatividade molecular de carga negativa PRM(-) como se segue.

$$\mathfrak{R}_e = \frac{\int q_i^- dt}{\sum_{i=1}^n \left| \int q_i^- dt \right|} \quad (\text{eq. 02})$$

onde

$$\sum_{i=1}^n \left| \int q_i^- dt \right| = \left| \int q_1^- dt \right| + \left| \int q_2^- dt \right| + \dots + \left| \int q_n^- dt \right| \quad (\text{eq. 03})$$

e o parâmetro de reatividade molecular de carga positiva PRM(+),

$$\mathfrak{R}_p = \frac{\int q_i^+ dt}{\sum_{i=1}^n \left| \int q_i^+ dt \right|} \quad (\text{eq. 04})$$

onde

$$\sum_{i=1}^n \left| \int q_i^+ dt \right| = \left| \int q_1^+ dt \right| + \left| \int q_2^+ dt \right| + \dots + \left| \int q_n^+ dt \right| \quad (\text{eq. 05})$$

Estes parâmetros permitem avaliar a probabilidade relativa (negativa e/ou positiva) da reatividade dos elementos nas moléculas, desde

que se considerem efeitos de impedimento estereoquímico.

Outros parâmetros também podem ser definidos como parâmetros de reatividade mais gerais, tais como o parâmetro de carga negativa total PRM(-)^T,

$$\mathfrak{R}_e^T = \frac{\int q_i^- dt}{\sum_{i=1}^n \left| \int q_i^- dt \right| + \sum_{i=1}^n \left| \int q_i^+ dt \right|} \quad (\text{eq. 06})$$

e o parâmetro de carga positiva total PRM(+)^T,

$$\mathfrak{R}_p^T = \frac{\int q_i^+ dt}{\sum_{i=1}^n \left| \int q_i^- dt \right| + \sum_{i=1}^n \left| \int q_i^+ dt \right|} \quad (\text{eq. 07})$$

que levam em consideração a probabilidade de reatividade de cada elemento na molécula considerando a soma modular da carga parcial total (negativa e positiva), a fim de avaliar a contribuição de cada elemento à reatividade da molécula de forma generalizada.

Associados com a geometria das moléculas, estes parâmetros são úteis na avaliação das reatividades das substâncias e na interpretação de propriedades físico-químicas destes sistemas moleculares. Neste trabalho selecionamos alguns solventes estratégicos na síntese de compostos inorgânicos tais como água, etanol, acetona, nitrometano e algumas soluções destes, para o estudo desta propriedade, objetivando utilizá-los na explicação de alguns fenômenos físico-químicos em sistemas moleculares de nossa pesquisa. Em alguns sistemas similares (p. ex: H₂O, H₂S, H₂Se, etc), além das avaliações dos PRM's, faz-se necessário uma comparação direta com os valores de δ_i 's, objetivando quantificar a reatividade dos elementos a partir de suas cargas parciais.

METODOLOGIA

A modelagem molecular, ângulos, distância de ligação e o cálculo de carga parcial foram realizados através do programa WebLab ViewerPro. As avaliações das integrais $\int q_i dt$ foram tomadas como as calculadas para a carga parcial. Os parâmetros de reatividade molecular foram calculados a partir das equações 01-07 descritas e das cargas parciais obtidas pelo

programa citado. As figuras 01 a 04 ilustram a modelagem obtida. As tabelas 01 a 04 mostram os parâmetros calculados. Na tabela 05 estão citados o volume, o ponto de fusão, a polarizabilidade molecular e o número de doação para os compostos mencionados. As figuras 05 a 07 ilustram a correlação dos parâmetros de reatividade com algumas propriedades físico-químicas conhecidas obtidas da literatura.

DISCUSSÕES

Temos dois pontos de vista que devemos levar em consideração nesta discussão. Um que avalia os parâmetros do ponto de vista relativo à carga de mesma natureza \mathfrak{R}_e e \mathfrak{R}_π e outro que avalia os parâmetros do ponto de vista de carga total \square_e^T e \mathfrak{R}_π^T . No primeiro caso obtemos informações de reatividades relativas aos elementos de carga de mesma natureza. No segundo caso, reatividades de elementos relativas à dispersão de carga total para a molécula.

Parâmetros de carga negativa PRM(-) (\mathfrak{R}_e) e positiva PRM(+), (\mathfrak{R}_π).

Através dos parâmetros obtidos e da modelagem realizada, observamos que na molécula da água, o átomo O_1 ($\hat{A}_e = -1,000$), possui uma extremidade com densidade de carga negativa maior, na qual indica uma posição mais provável para interagir com outra molécula adjacente com deficiência de elétrons. Os átomos de H_1 e de H_2 ($\hat{A}_p = +0,5000$), estão mais privilegiados com parâmetros que indicam reatividades predispostas à interação com moléculas vizinhas com densidade negativa. Na molécula do etanol, os átomos O_1 e H_1 possuem maiores valores de parâmetros negativos e positivos respectivamente, onde o átomo O_1 possui maior \hat{A}_e (-0,9046) e maior facilidade de interação do que o átomo C_2 (-0,0954) e este último encontra-se impedido estericamente para que permita uma possibilidade de interação intermolecular. O átomo de H_1 possui maior parâmetro positivo ($\hat{A}_p = +0,4789$), havendo também uma posição favorável para interagir. Na molécula da acetona, os átomos O_1 (-0,9616) e C_1 (+0,4044), possuem maiores valores de parâmetros, entretanto o átomo C_1 se encontra impedido estericamente, ficando difícil realizar uma interação com outra molécula. Assim o átomo de O_1 está mais predisposto a interagir com outra molécula vizinha que possua

extremidade deficiente de elétrons. Na molécula de nitrometano, o N_1 possui valor de $\hat{A}_p = +0,5644$, entretanto, há um impedimento estérico relevante para qualquer tentativa de interação com moléculas adjacentes. O átomo O_1 ($\hat{A}_p = -1,000$) possui maior possibilidade de interação, e por isso, favorável a ligações intermoleculares com espécies polarizadas positivamente. As demais extremidades da molécula com possibilidades de interação com superfícies moleculares (C_1 e $H_{4,5}$ e 6), ou apresentam impedimentos estéricos (C_1) ou possuem parâmetros de menor capacidade de interação ($H_{4,5}$ e 6).

Parâmetros de carga negativa total PRM(-)^T (\mathfrak{R}_e^T), e positiva total PRM(+)^T (\mathfrak{R}_π^T).

Estes parâmetros confirmam e complementam as informações de seus antecessores ($\int q_i dt$, \mathfrak{R}_e e \mathfrak{R}_π) e avalia se a molécula apresenta tendência a possuir propriedades ácidas ou básicas. A molécula de água possui número de doação relevante (DN=18) [GUTTMAN] e o parâmetro para o O_1 (-0,5000) indica uma grande afinidade por extremidades moleculares deficientes de carga. A outra extremidade com carga parcial positiva originou para H_1 e H_2 (+0,2500) balanceando a carga parcial, mas originando duas extremidades de reatividade positiva ou deficiente de carga, capaz de interagir com extremidades moleculares com densidade de carga negativa relevante. Por este motivo a molécula de água possui capacidade de se coordenar facilmente com diversos centros ácidos, deficientes de elétrons formando hidratos e moléculas hidratadas muitas vezes com moléculas fortemente coordenadas pela extremidade do oxigênio. Por outro lado, as interações de hidrogênio também são comuns em diversos compostos, revelando a capacidade de interação tanto do H_1 e H_2 como do O_1 inclusive com suas próprias moléculas, elevando o ponto de fusão e ebulição acima do esperado para diversos compostos. A molécula de etanol apresenta parâmetros para o O_1 (-0,4522) e para o H_1 (+0,2395). Suas interações de hidrogênio com suas próprias moléculas são mais fracas que as da água revelando um ponto de ebulição inferior (p.e. 78,3 °C). Apresenta um número de doação um pouco maior que a água (DN = 19) [GUTTMAN], devido ao efeito indutivo do grupo (-CH₂-CH₃). A molécula de acetona apresenta parâmetros para o O_1 (-0,4808) e C_1 (+0,2022),

os dois elementos mais reativos da molécula. O número de doação é menor que o do etanol (DN = 17,0) [GUTTMAN], apesar de possuir PRM's maiores que o do etanol. Neste caso tem-se dificuldades de sobreposição orbital do oxigênio com centros deficientes de elétrons por impedimentos estéricos causado pelos grupos (-CH₃) e a pequena diferença de eletronegatividade entre seus átomos (C-H) que também inviabiliza uma carga parcial maior sobre o H (+0,0310). As interações de hidrogênio com suas próprias moléculas apresentam menores intensidades devido aos baixos valores apresentados pelos PRM's e como resultado, é a molécula mais volátil deste conjunto, com ponto de ebulição 56,0 °C. A molécula de nitrometano apresentou parâmetros para O₁ (-0,0388), O₂ (+0,0874) e N₁ (+0,5425). Observa-se que o nitrometano não deve apresentar capacidade doadora relevante, o que de fato ocorre quando comparado com seu baixo valor para o número de doação (DN = 2,7) [GUTTMAN], sendo recomendado para medidas de condutância molar em complexos por causa de sua baixa interatividade com espécies deficientes de elétrons, como por exemplo, cátions metálicos. Provavelmente isto se deve ao impedimento estérico apresentado pelo N₁, sendo o poder ácido deste composto suprimido pela presença dos oxigênios O₁, O₂ e o grupo -CH₃.

Correlação gráfica com propriedades físico-químicas

Através das figuras 05-07, percebemos que existe alguma correlação direta entre os parâmetros de repulsão eletrônica total, o ponto de fusão (fig 05), a polarizabilidade molecular (fig 06) e o numero de doação (fig. 07) desses compostos.

Na figura 05 estão mostrados a correlação linear experimental direta e a curva empírica de regressão polinomial de terceira ordem para os valores da soma dos parâmetros totais (negativo e positivo considerando sua distribuição no volume molecular) versus o ponto de fusão, do tipo $y = A_1 + B_1x + B_2 x^2 + B_3x^3$ da forma

$$\Sigma (\mathfrak{R}_e^T + \mathfrak{R}_\pi^T) / \text{Vol} = 0,25283 - 0,00495 \text{ Pf} + 3,01288\text{E-}5 \text{ Pf}^2 - 5,71878\text{E-}8 \text{ Pf}^3$$

e coeficiente de correlação quadrático (R²) 1,000, indicando a excelente concordância dos dados

com a curva empírica obtida.

Na figura 06 estão mostrados a correlação linear experimental direta e a curva empírica de crescimento exponencial de segunda ordem para os valores de \mathfrak{R}_e^T versus a polarizabilidade molecular, do tipo $y = y_0 + A_1 \cdot \exp(x/t_1)$ conforme a equação

$$\mathfrak{R}_e^T = -0,51003 + 5,8185 \times 10^{-6} \exp(x/0,65408)$$

com coeficiente de correlação quadrático (R²) 0,95682, que estima com boa confiabilidade, o comportamento experimental dos compostos neste conjunto.

Na figura 07 estão mostradas a correlação linear experimental direta e a curva empírica da regressão polinomial de segunda ordem para os valores de \mathfrak{R}_e^T versus número de doação (DN), do tipo $y = A + B_1x + B_2x^2$ dada por

$$\mathfrak{R}_e^T = 0,17818 - 0,08806 \text{ DN} + 0,00286 \text{ DN}^2$$

apresentando coeficiente de correlação quadrático (R²) 0,9957, que avalia com ótimo grau de concordância, a estimativa do perfil empírico dos sistemas químicos estudados, relativos aos parâmetros que foram neste trabalho comparados.

É evidente que alguns ajustes poderão ainda ser considerado em trabalhos posteriores, para melhorar ainda mais o grau de correlação dessas grandezas, como por exemplo, fatores que levam em consideração o volume molecular, número, possibilidades e intensidades de interações intermoleculares, coeficientes de ajuste geométricos, entre outros, com o propósito de se obter uma curva mais adequada aos resultados teórico-experimentais. No momento estamos satisfeitos com o grau de concordância obtidos para nossos propósitos preliminares.

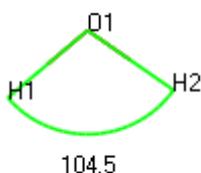
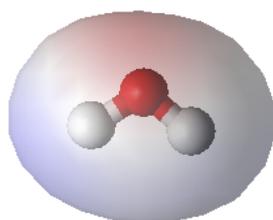
CONCLUSÕES

Observamos que a partir destes parâmetros é possível compreender a reatividade dos elementos na estrutura molecular e também a reatividade entre as moléculas ao nível de interações intra e intermoleculares. Os valores dos parâmetros gerados pelas avaliações das cargas parciais em conjunto com a geometria molecular proporcionam uma análise qualitativa e

quantitativa das possíveis localidades mais reativas na superfície das estruturas dos sistemas moleculares que favorecem regiões de potencial interação a nível molecular. Muitas reações podem ser explicadas pela utilização destes parâmetros, no tocante aos ataques nucleófilos e eletrófilos em reações orgânicas, em reações inorgânicas de substituição em compostos de coordenação e reações envolvendo conceitos ácido-base generalizados. Evidentemente, outros trabalhos envolvendo outros compostos já se encontram em curso, com o propósito de abranger um conjunto mais adequado de informações, para que se possa daí, concluir com mais precisão uma metodologia de análise generalizada da reatividade de sistemas químicos em processos de transformação.

AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC/UFRN/PROPESQ/CNPq, pelo



incentivo à pesquisa fundamental.

BIBLIOGRAFIA

- 01 – CHANDRA, A. K., 1981 – Introductory Quantum Chemistry, 2nd Ed. – Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., New Delhi.
- 02 – GEORGE, D. V. 1972 – Principles Of Quantum Chemistry – Pergamon Press Inc., printed in USA.
- 03 – GUTTMAN, V., 1976 - Empirical Parameters for Donor and Acceptor Properties of Solvents - *Eletochim. Acta.* 21, 661-70.
- 04 - LIDE, D. R. – Handbook Of Chemistry and Physics – 72ND Edition, 1991-1992
- 05 – SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. and LANGFORD, C. H. 1994 – Inorganic Chemistry, 2^a Ed., Oxford University Press, Oxford.
- 06 – WEBLAB VIEWERPRO, Copyright © 1998, Molecular Simulations, Inc., Web Lab and ViewerPro are trademarks of Molecular Simulation Inc.

Figura 01 – Superfície de potencial eletrostático, distância de ligação, ângulos de ligação e carga parcial para a água.

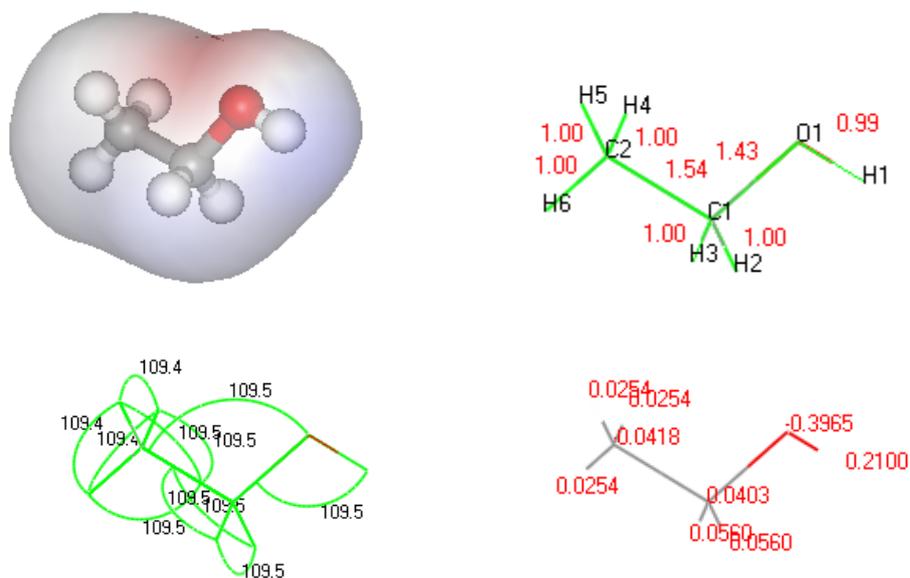


Figura 02 – Superfície de potencial eletrostático, distância de ligação, ângulos de ligação e carga parcial para o etanol.

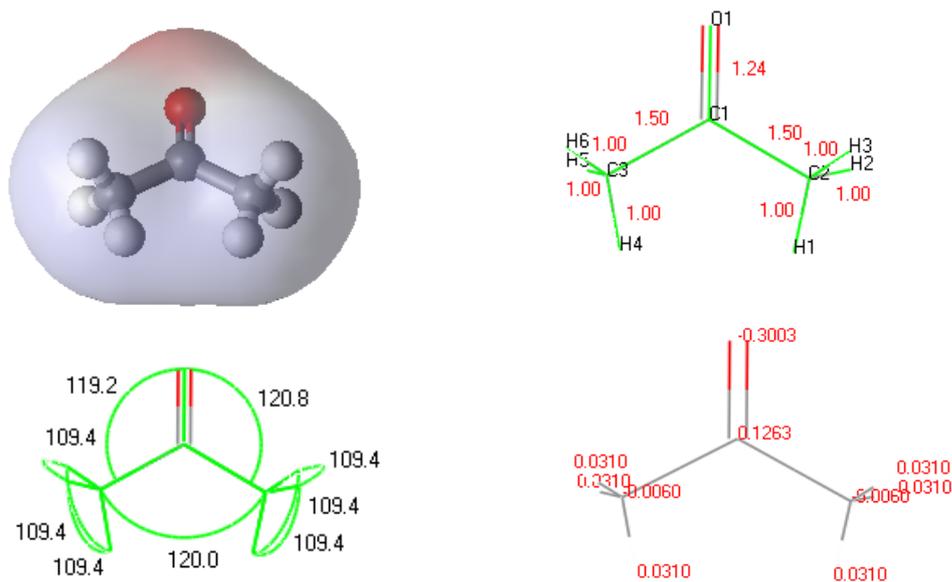


Figura 03 – Superfície de potencial eletrostático, distância de ligação, ângulos de ligação e carga parcial para a acetona.

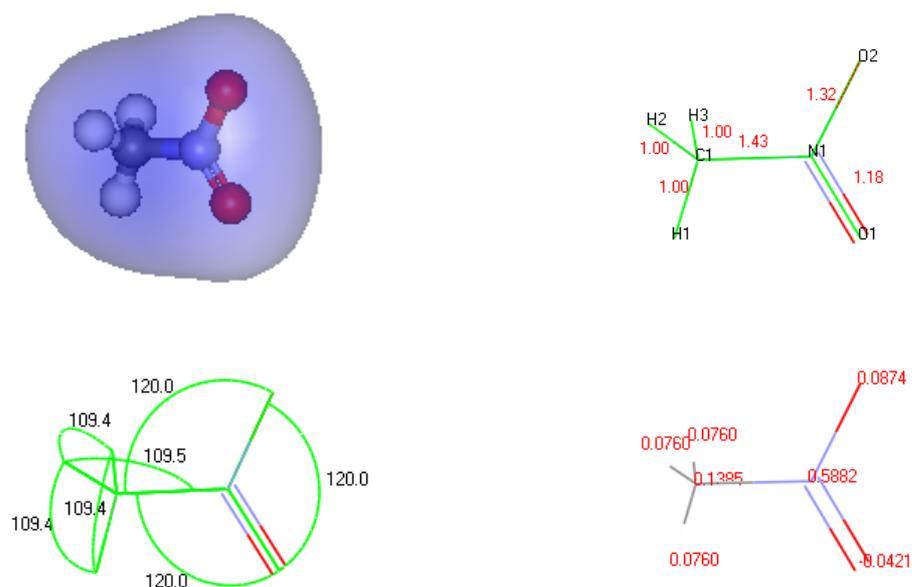


Figura 04 – Superfície de potencial eletrostático, distância de ligação, ângulos de ligação e carga parcial para o nitrometano.

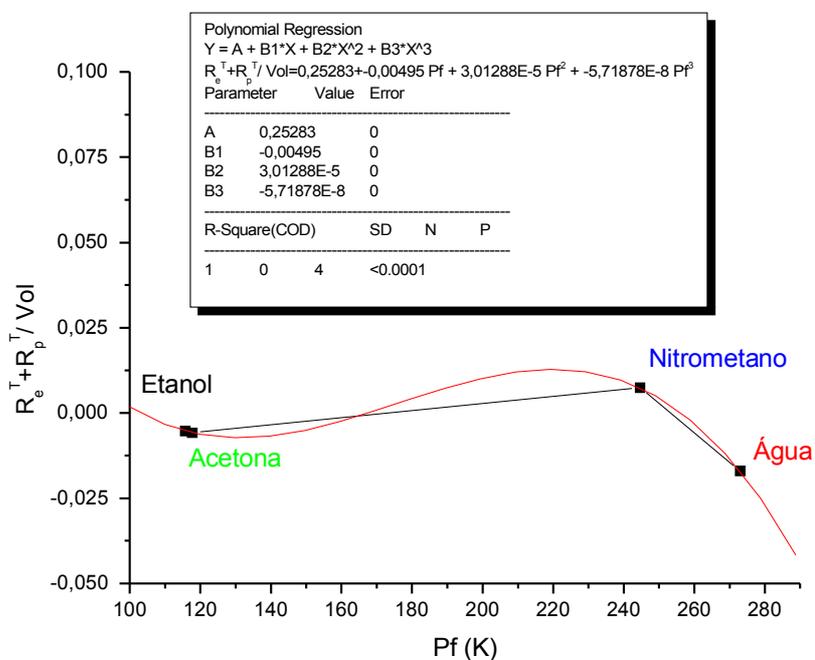


Figura 05 – Soma dos parâmetros de reatividade molecular de carga total ($\sum \chi_e^T + \sum \chi_\pi^T$)/Volume molecular versus ponto de fusão.

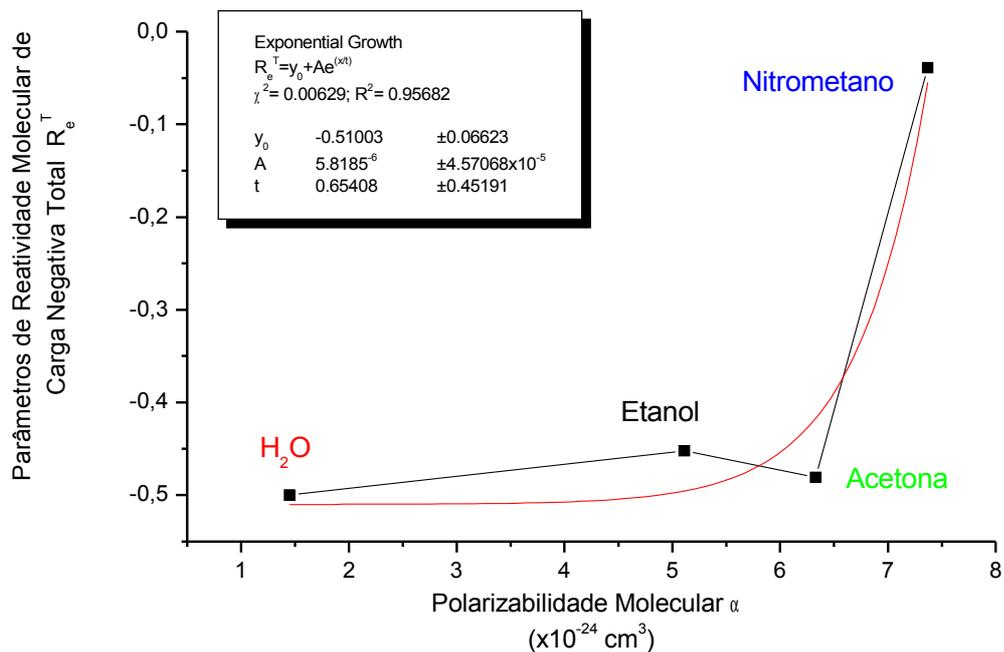


Figura 06 – Parâmetros de reatividade molecular de carga negativa total (\mathfrak{R}_e^T) versus polarizabilidade molecular.

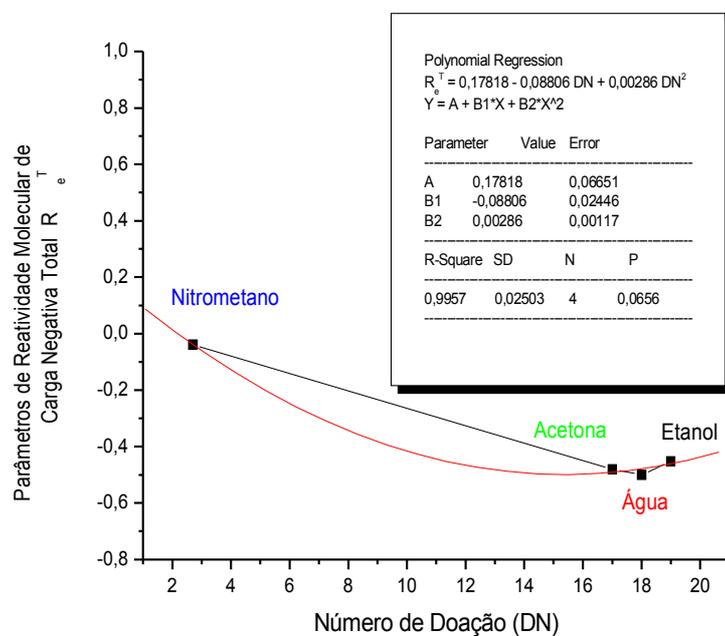


Figura 07 – Parâmetros de reatividade molecular de carga negativa total (\mathfrak{R}_e^T) versus número de doação.

Tabela 01 – Parâmetros de reatividade molecular para a água.

Água				
átomo	\mathfrak{R}_ϵ	\mathfrak{R}_π	\mathfrak{R}_ϵ^T	\mathfrak{R}_π^T
O ₁	-1,000	-	-0,5000	-
H ₁ /H ₂	-	+0,5000	-	+0,2500

Tabela 02 – Parâmetros de reatividade molecular para o etanol.

Etanol				
átomo	\mathfrak{R}_ϵ	\mathfrak{R}_π	\mathfrak{R}_ϵ^T	\mathfrak{R}_π^T
O ₁	-0,9046		-0,4522	-
C ₂	-0,0954		-0,0476	-
H ₁	-	+0,4789	-	+0,2395
C ₁	-	+0,0919	-	+0,0460
H ₂ /H ₃	-	+0,1277	-	+0,0639
H ₄ /H ₅ /H ₆	-	+0,0579	-	+0,0290

Tabela 03 – Parâmetros de reatividade molecular para a acetona.

Acetona				
átomo	\mathfrak{R}_ϵ	\mathfrak{R}_π	\mathfrak{R}_ϵ^T	\mathfrak{R}_π^T
O ₁	-0,9616	-	-0,4808	-
C ₂ /C ₃	-0,0192	-	-0,0096	-
C ₁	-	+0,4044	-	+0,2022
H ₁ /H ₂ /H ₃ /H ₄ /H ₅ /H ₆	-	+0,0993	-	+0,0496

Tabela 04 – Parâmetros de reatividade molecular para o nitrometano.

Nitrometano				
átomo	\mathfrak{R}_ϵ	\mathfrak{R}_π	\mathfrak{R}_ϵ^T	\mathfrak{R}_π^T
O ₁	-1,000	-	-0,0388	-
N ₁	-	+0,5644	-	+0,5425
O ₂	-	+0,0839	-	+0,0806
C ₁	-	+0,1329	-	+0,1277
H ₁ /H ₂ /H ₃	-	+0,0729	-	+0,0701

Tabela 05 – Volume, polarizabilidade molecular e número de doação para os compostos estudados.

Substância	Volume Molecular (Å ³)	Ponto de Fusão (K)	Polarizabilidade Molecular α (x10 ⁻²⁴ cm ³) [LIDE]	Número de Doação DN [GUTTMAN]
Água	14,4	273	1,45	18
Etanol	40,4	115,7	5,11	19
Acetona	48,2	117,65	6,33	17
Nitrometano	67,625	244,6	7,37	2,7

OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO ENZIMÁTICO ATRAVÉS DO MONITORAMENTO DE PARÂMETROS CINÉTICOS

OPTIMIZATION OF THE ENZYMATIC PROCESS THROUGH THE SUPERVISION OF KINETIC PARAMETERS

Fabiana Jung Noel

Mestre em Engenharia, ULBRA, RS; Pesquisadora do Pólo de Inovação Tecnológica do Paranhana – FACCAT/SCT, RS

Márcio Ricardo A. Kizner

Acadêmico Bolsista de Pesquisa do Curso de Engenharia de Produção – FACCAT, RS.

Michael Cristiano de Souza

Técnico em Eletrotécnica, CIMOL; Acad. Bolsista de Pesquisa do Curso de Engenharia de Produção – FACCAT, RS

Waldemir Santiago Júnior

Pós-Doutor em Engenharia de Alimentos, UFRGS; Pesquisador do Pólo de Inovação Tecnológica do Paranhana – FACCAT, RS

RESUMO – A pesquisa “Produção de Enzimas a partir do Soro de Leite”, foi desenvolvida no Laboratório de Química Biotecnológica do Curso de Engenharia de Produção das Faculdades de Taquara – FACCAT, através de convênio com a SCT – Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul. Neste trabalho, descreve-se um dos objetivos da pesquisa que foi a otimização do processo pela adaptação de *software* de controle do fermentador, acoplado a cromatógrafo a gás para análise de etanol, um subproduto da obtenção da enzima.

Palavras-chave: Otimização, processo biotecnológico, soro de leite, lactase.

ABSTRACT - The research "Enzyme Production from the Milk whey", was developed in the Biotechnological Chemistry laboratory of the Course of Engineering of Production of the Faculdades de Taquara - FACCAT, through accord with the SCT - Secretariat of Science and Technology of the State of the Rio Grande do Sul. In this work, describes one of the objectives of the research that was the optimization of the process for the adaptation of software of control of the fermentador, connected to chromatograph the gas for analysis of ethanol, a by-product of the attainment of the enzyme.

Key-words: Optimization, biotechnological process, milk whey, lactase.

INTRODUÇÃO

A obtenção de um produto de valor agregado, através da utilização de um resíduo, foi um dos objetivos deste trabalho. Estudou-se um processo viável de utilização do soro de queijo das indústrias de laticínios da região do Vale do Paranhana, a fim de transformá-lo em um produto, evitando que seja descartado no meio ambiente.

A utilização de soro de queijo produzido pela indústria de laticínios representa uma importante fonte de matéria-prima barata para a produção de extratos de leveduras, já que este produto muitas vezes é descartado, gerando um

efluente de grande potencial poluente devido sua alta carga de material orgânico[BEN-HASSAN, 1994].

O soro de queijo, obtido em grandes quantidades como resíduo da indústria de laticínios, consiste na parte líquida conseqüente à precipitação da caseína e é composto basicamente de 5% de lactose, 1 % de proteínas, 0.8 % de sais, 0.5% de ácido láctico, com pH 4.0 [RECK, 1998].

O descarte do soro tem incidência expressiva no custo da indústria de queijos. A pressão ambiental crescente faz com que a projeção deste custo seja ascendente. A

demanda biológica de oxigênio (DBO) do soro é de aproximadamente 40.000 a 60.000 mg/L, fazendo deste um dos mais potentes efluentes orgânicos.

Estima-se que cerca de 100 kg de soro de queijo representa o equivalente ao esgoto produzido por 45 pessoas por dia [MATOS, 2005].

O interesse no estudo da otimização de processos fermentativos resulta da crescente utilização de microorganismos em produção industrial, a minimização do consumo de matérias primas e do tempo de produção, podem ser citados, como estratégias econômicas da otimização de processos biotecnológicos [CARVALHO, 1993].

A determinação de uma estratégia ótima de operação baseada em um modelo matemático do processo que represente o conhecimento obtido acerca do comportamento de um tipo de microorganismo pode aumentar consideravelmente a lucratividade de uma planta industrial. A partir do fornecimento de condições para forçar o microorganismo a apresentar uma maior produtividade e do melhoramento da reprodutibilidade da operação do fermentador, a estratégia de otimizar o processo é alcançada.

As técnicas de otimização e controle podem ser implementadas no processo de produção de pequenas empresas mesmo que estas não disponham de automação industrial. Isto é possível desde que essas empresas utilizem as técnicas desenvolvidas neste projeto através do uso de programa de computador (*software*) que indique qual a melhor forma de operar o processo, sendo a implementação prática executada manualmente na unidade industrial.

As leveduras capazes de produzir a lactase (intracelular) são:
Kluyveromyces marxianus
Kluyveromyces lactis
Cândida pseudotropicalis
Brettanomyces anomalus
Wingea roberstsi

Entre elas as mais expressivas são as leveduras *Kluyveromyces marxianus* (ou *fragilis*) e *K. lactis*. O mecanismo de absorção e hidrólise da lactose ocorre após seu transporte através da

parede celular, mediado pelo sistema lactose permease. Dentro da célula, o dissacarídeo é desdobrado em glicose e galactose pela lactase. Estes açúcares são, então, metabolizados através da via glicolítica normal [GEKAS, 1985].

METODOLOGIA

O microrganismo utilizado no cultivo, foi o *Kluyveromyces marxianus*, cuja cultura foi obtida por processo de batelada alimentada com alta densidade celular.

O experimento foi realizado em fermentador modelo MA-502/A marca MARCONI (Figura 1). Este fermentador é uma adaptação do modelo disponível, construído em vidro borossilicato, com aberturas na tampa para acoplamento de acessórios tais como: agitação, adição substrato, base, ácido, sondas de medição de temperatura, oxigênio dissolvido e pH, aerador, cuba de vidro borossilicato encamisada sem saída de fundo, chicana de politetrafluoretileno (PTFE) para eliminar a agitação tipo vortex. Foi utilizada uma frequência de rotação de 300 RPM e o diâmetro do impelidor é de 6,5 cm. O Volume do vaso do fermentador variou de 1 L a 5 L na operação em batelada alimentada. O controle do processo visa obter uma maior produtividade de lactase [JENO, 2001].

O substrato de alimentação foi 1 L de Soro de Leite Elegê 70 g/L (na fase de Batelada) e 4 L à 360g/L (na fase de Batelada Alimentada).

Para controle dos produtos formados e do desaparecimento do substrato oferecido, faz-se necessário à realização de análises químicas off-line; Densidade de células, Concentração de Lactose (Método Fenol-sulfúrico), Atividade Enzimática (Método ONPG) [AQUARONE, 2001; DUBOIS, 1956; VILLELA, 1972].

Cromatógrafo à Gás modelo 3537R, com dois detectores (FID e TCD), marca CGS, foi utilizado na detecção de CO₂, O₂, N₂ e etanol. O sistema é acoplado ao fermentador, com válvulas automáticas de amostragem, com acionamento por software PeakSimple (Figura 2).

Foi utilizada a lisoenzima (L-6876 – Lysozyme/EC3.2.1.17) para romper a parede celular do microorganismo e possibilitar a análise da lactase. Realizou-se uma ligação em paralelo

com colunas do tipo peneira molecular e Porapak de forma a utilizar o detector de condutividade térmica para análise simultânea de O₂, N₂ e CO₂. O etanol foi analisado no detector de ionização de chama.

O *software* utilizado foi o Visual Designer, (Figura 3) com a função de monitorar as variáveis do processo, estimar os parâmetros cinéticos e controlar a taxa de alimentação do substrato. Este *software* atua conjuntamente no controle do fermentador e foi modificado para o objetivo do experimento (Figura 4).

Foi adaptado um simulador em EXCEL originalmente utilizado para produção de Penicilina-G-acilase desenvolvido no GBF (Gesellschaft Für Biotechnologische Forschung, Alemanha). Além do simulador em EXCEL, também foi desenvolvido um simulador equivalente no Visual Designer para ser executado com o programa de controle do fermentador.

O modelo utilizado é o seguinte:

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X$$

$$S_f = \frac{dS}{dt} = Y_s \frac{dX}{dt} + mS \cdot X$$

$$\mu_i = \frac{S_f - mS \cdot X}{Y_s X_i}$$

$$X_i = X_{i-1} e^{\mu_{i-1} \Delta t}$$

Onde **X** é o produto (saída) e **S** é a alimentação (entrada).

RESULTADOS

O cultivo em batelada alimentada apresenta algumas vantagens como a melhoria da produtividade de proteínas homólogas e heterólogas em cultivos de alta densidade celular e a superação de mecanismos regulatórios celulares: efeito Crabtree, repressão catabólita e inibição por produto.

A alimentação exponencial proposta, baseia-se na alimentação contínua com um perfil exponencial fixo, permitindo, teoricamente o crescimento celular exponencial por alimentação

com soro de queijo de acordo com a demanda de crescimento. A alimentação exponencial com controle automático de retroalimentação procura compensar as variações da taxa de crescimento específica (μ) devido a perturbações do processo, por exemplo, mudanças na matéria-prima e produto final obtido, mudanças de temperatura e vazão, restrições operacionais e outras.

K. marxianus exibe o efeito Crabtree, causando a fermentação indesejável da lactose para etanol devido à alta concentração de lactose no meio de cultura, mesmo sob condições altamente aeróbicas. A produtividade volumétrica de lactase em culturas de alta densidade celular foi maximizada utilizando a estratégia de controle com otimização on-line para regular o suprimento de lactose (açúcar do leite). A taxa de produção enzimática mais alta obtida, foi aquela onde, utilizou-se a estratégia de alimentação batelada exponencial. Esta estratégia de controle otimizada para cultivo aeróbio, maximizou o crescimento da biomassa e a produtividade volumétrica de lactase (enzima), o controle da produção requer apenas o monitoramento do nível de etanol (subproduto) no gás de saída do fermentador, em culturas com alta densidade celular a estratégia de controle com otimização on-line para regular o suprimento de lactose é a mais indicada.

REFERÊNCIAS

1. AQUARONE, E.; BORZANI, W.; LIMA, U. de A.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial v. 2: Engenharia Bioquímica**. 1^a ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2001
2. BEN-HASSAN, R. M.; GHALY, A. E. Continuous propagation of *Kluyveromyces fragilis* in cheese whey for pollution potential reduction. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 47, p. 89-104, 1994.
3. CARVALHO, A. P. **Ciência e Tecnologia no Brasil: Uma Nova Política para um Mundo Global**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1993.
4. DUBOIS, M. et al. Colorimetric Method for Determination of sugars and Related Substances. **Division of Biochemistry**, Vol. 28, nº3. University of Minnesota: 1956.
5. GEKAS, V., LÓPEZ L. M. Hydrolysis of lactase: A literature Review. In: **Process Biochem**, 20(1), p. 2-3, 1985.
6. HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. p. 447
7. JENO M.; JERVIS, E.J.; MOO-YOUNG, M.; NOR, Z.M.; TAMER, M.I.; Automated Fed-

- Batch Culture of *Kluyveromyces fragilis* Based on A Novel Method for On-Line Estimation of Cell Specific Growth Rate. **Biochemical Engineering Journal** 9, p. 221-231, 16 de agosto de 2001.
8. MATOS, A. T. **Tratamento de resíduos agroindustriais**. Viçosa: AEAGRI, 2005. 128p. (Série. Cadernos Didáticos no. 31)
9. RECH, R. **Aproveitamento do Soro de Queijo para a Produção de Lactase por *Kluyveromyces marxianus***. 1998. 74 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
10. VILLELA, G.G.; BACILA, M. e TASTALDI, H. **Técnicas e Experimentos de Bioquímica**. Rio de Janeiro : Guanabara Koogan, 1972, 522 p.

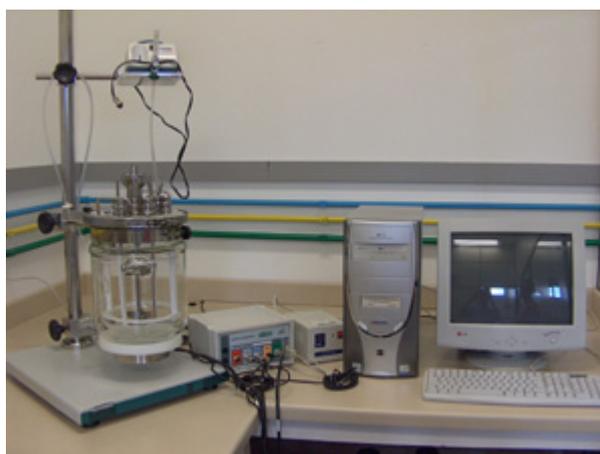


Figura 1 – Fermentador MA-502/A adaptado ao experimento



Figura 2 – Bolsista Pesquisador Michael Cristiano de Souza, operando o Cromatógrafo CG 3537 e software Peaksimple

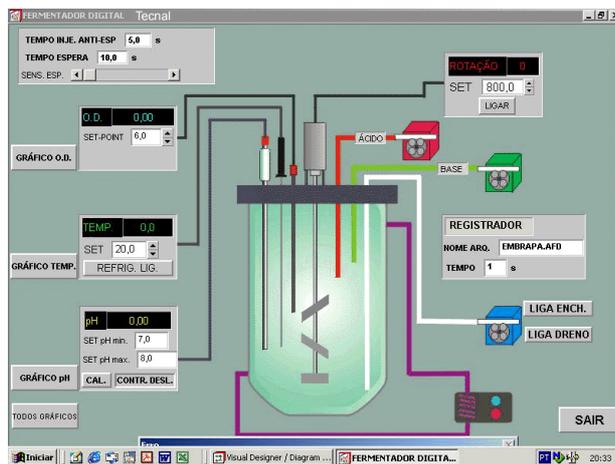


Figura 3 – Software original Visual Designer

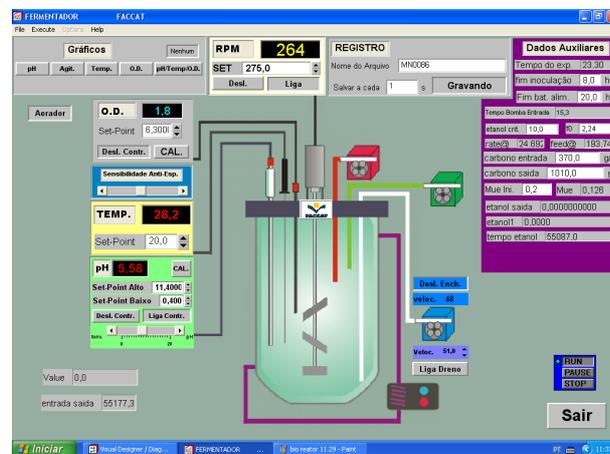


Figura 4 - Software otimizado Visual Designer

IMPACT OF AIRCRAFT TRAFFIC EMISSIONS ON OZONE FORMATION AT THE RIO DE JANEIRO URBAN AREA

Guimarães, C.S.¹, Arbilla, G.¹, Corrêa, S.M.², Gatti, L.V.³

¹ Institute of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Brazil

² Faculty of Technology, State University of Rio de Janeiro, Brazil

^{3c} Institute of Energy and Nuclear Research, Brazil

Abstract - Data for speciated volatile organic compounds (VOC) evaluated in Santos-Dumont Airport and Antonio Carlos Jobim International Airport in Rio de Janeiro, Brazil, are reported. VOC were evaluated by gas chromatography with flame ionization detection (GC – FID) and mass spectrometry (GC – MS), following the U.S. EPA TO – 15 methodology. At Santos-Dumont Airport were quantified 1376 $\mu\text{g m}^{-3}$ of VOCs 10 m from runway, 408 $\mu\text{g m}^{-3}$ inside the airport building, and 116 $\mu\text{g m}^{-3}$ outside the airport area. At the taxiway area of the International Airport a total of 190 $\mu\text{g m}^{-3}$ of VOC were quantified. Toluene, the most abundant compound near the Santos-Dumont Airport runway, was obtained in a non-significant concentration outside the airport area. This fact suggests that this area is not noticeably impacted by air traffic. A computational model was developed using the OZIPR program and the SAPRC mechanism. Calculated ozone concentrations are higher than values for downtown area of Rio de Janeiro city. Simulated results show that, for the runway in Santos-Dumont Airport, olefins and aromatics contribute in 57% and 15%, respectively, to ozone formation, toluene being the major contributor. *Cis*-2-butene is the most reactive species regarding OH reaction.

Keywords: *aircraft emissions, volatile organic compounds, ozone, reactivity.*

Resumo - Dados da especificação de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) avaliados no Aeroporto Santos Dumont e Aeroporto Internacional Antônio Carlos Jobim no Rio de Janeiro, Brasil, são reportados. COVs foram avaliados por cromatografia gasosa com detecção por ionização na chama e espectrometria de massas (CG-DIC/EM), de acordo com a metodologia U.S.EPA TO-15. No Aeroporto Santos Dumont foram quantificados 1376 $\mu\text{g m}^{-3}$ de COVs a 10 m da pista, 408 $\mu\text{g m}^{-3}$ dentro do prédio do aeroporto e 116 $\mu\text{g m}^{-3}$ fora da área do aeroporto. Na área de taxiamento do Aeroporto Internacional foram quantificados 190 $\mu\text{g m}^{-3}$. Tolueno, o mais abundante composto na pista do Aeroporto Santos Dumont foi obtido em níveis insignificantes fora da área do aeroporto. Este fato sugere que esta área não é impactada relevantemente pelo tráfego aéreo. Um modelo computacional foi desenvolvido usando o modelo de trajetórias OZIPR e o mecanismo químico SAPRC. As concentrações de ozônio calculadas foram mais altas que os valores obtidos para o centro do Rio de Janeiro. Os resultados simulados mostraram que, na pista do Aeroporto Santos Dumont, as olefinas e os aromáticos contribuem em 57% e 15%, respectivamente, na formação do ozônio, sendo o tolueno o principal precursor. *Cis*-2-buteneno é a espécie mais reativa com relação à reação com o radical OH.

Palavras-chave: *emissões de aeronaves, compostos orgânicos voláteis, ozônio, reatividade.*

Introduction

Environmental pollution due to emissions from aircraft is likely to increase in severity with the growth of flying. Fifteen years ago, these emissions were considered to be insignificant, but since then this point of view has been reviewed.

Since commercial aircraft spend most of their flight time in cruise mode and their emissions occur basically in the upper troposphere and lower stratosphere, research has focused mainly on the impact of their exhaust at regional and global scales. On other hand, some authors focused their attention on the air quality in the vicinity of airports.

According to data of Price and Probert (1995), amounts of emitted pollutants depend on the operation mode. Airport emissions arise from gate, taxi, take-off and landing operations. During take-off and climb-out, NO_x is the main pollutant, while during taxi / idle, CO accounts for the main emission.

In 1989, jet aircraft contributed with about 0.3% of the total hydrocarbons emitted into the ground level atmosphere, representing a relatively unimportant emission source. The typically emitted hydrocarbons are ethane, ethene, benzene and toluene (PRICE and PROBERT, 1995). Only a few studies of aircraft emissions airport operations have been published.

Underwood et al. (2001) estimated the impact of postulated airport growth scenario on the air quality in the vicinity of 23 UK regional airports for the years 2005 and 2010, focusing on the pollutants NO_2 and PM_{10} . Results for 2015 and 2030 were also reported (UNDERWOOD et al. 2001).

Popp et al. (1999) measured NO_2 / CO_2 emission ratios from in-use commercial aircraft at Heathrow Airport. Heland and Schäfer (1998) and Schäfer et al. (2000) determined CO_2 , H_2O , CO and NO exhaust mixing ratios as a function of engine power settings. Schäfer et al. (2003) determined idle emissions from in-service airplanes.

Herndon et al. (2004) simultaneously determine NO, NO_2 and CO_2 within 350 m of a taxiway and 550 m of a runway at John F. Kennedy Airport. Recently, Unal et al. (2005) quantified the impact of aircraft emissions, in regards to $\text{PM}_{2.5}$ and ozone, in the Hartsfield-Jackson Atlanta International Airport, the busiest airport in the world based on passenger traffic.

To our knowledge, little work has been

published in Brazil. Simões and Schaeffer (2005) presented an inventory of CO_2 emissions by aircraft activities and a trend projection until 2023. The authors report that CO_2 emissions by the air transportation sector in Brazil increased from 5,000 Gg in 1984 to 10,000 Gg in 2002 and estimated that this value will triplicate by 2020. Several studies showed that there is a direct link between the expansion rate of the air transportation sector and the level of economic activity in Brazil (SCHAFER and VICTOR 1999; LEE et al. 2001).

Data from INFRAERO (2005) shows that about 75 million of passengers are annually transported in Brazil. Energy consumption by Brazil's air transportation sector (96.3% aviation kerosene) increased from 170 tons of oil equivalent in 1984 to 3,000 tons of oil equivalent in 2002 (MME, 2003).

Volatile organic compounds (VOC) play a major role in urban and regional atmospheric chemistry as precursors of photochemical gas phase and particulate products (FINLAYSON-PITTS and PITTS 2000). Many of them also have possible adverse health effects (SINGH et al., 1981; GROSJEAN, 1990). For this reason, were reported here data for speciated VOC in the vicinity of the two main airports in the city of Rio de Janeiro, the first work in Brazil, where VOC from aircraft emissions were identified and quantified.

Experimental Methods

The samples were collected in the two main airports of the city of Rio de Janeiro, Brazil. The Metropolitan Area of Rio de Janeiro, Brazil, has a population of 11 million in an area of 6,500 km^2 .

Santos-Dumont Airport is a national airport located 1 km away from downtown ($22^\circ 54' \text{S}$, $43^\circ 10' \text{W}$, elevation 3 m). In 2004 this airport had an average of 80,000 landings and take-offs and about 5 million passengers, distributed in six air companies. The samples were collected 1.5 m above the ground in three different locations: about 10 m from runway, in the boarding area inside the building, and about 100 m away from the airport area (one sample in each local).

The International Airport of Rio de Janeiro – Antonio Carlos Jobim is located 20 km from downtown ($22^\circ 48' \text{S}$, $43^\circ 15' \text{W}$, altitude 9 m). In 2004, the airport had an average of 78,000 landings and take-offs and about 6 million passengers distributed in 17 air companies.

Three samples were collected at 1.5 m above the ground in the taxiway area. Both airports are located in a well ventilated area by the Guanabara Bay.

Samples were collected in 1.8 L stainless steel canisters. The analysis was performed by gas chromatography with flame ionization detection and mass spectrometry detection (GC-FID/MSD). The method follows U.S. EPA guidelines (U.S. EPA Compendium TO-15 Method 1999). Briefly, 100 mL aliquot of air from the canister samples were loaded on a cryo-trap ($-180\text{ }^{\circ}\text{C}$), desorbed at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ and injected on a GC column where the sample is cryo-focused at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. The column was a DB-1 capillary column, $60\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 1.0\text{ }\mu\text{m}$. The temperature was held at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 min, and raised from $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ at $6\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. After leaving the capillary column, the sample was analyzed simultaneously by FID and MSD. The analyses were carried out using a Varian 3800 gas-chromatograph and a Saturn 2000 mass selective detector. The VOCs were identified by a NIST library and quantified using standard mixtures of 4 alkanes, 5 alkenes, 4 aromatics and a TO-14 standard mixture. To evaluate the results reproducibility, all samples were run by duplicate and the difference was lower than 5%. Blank runs were also performed before each sample analysis.

Results and Discussion

Results for the four sampling sites are shown in Table 1. In site 1 (10 m from runway) a total of $821\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ of VOC were detected, which represent 60% of total compounds detected in that location ($1376\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$). In mass units, the main compounds in order of decreasing concentrations, were toluene, benzaldehyde, isopentane, *n*-butane, *n*-pentane, 3-methyl-1-butene, 2-methyl-1-propene, 2-methylpentane, *cis*-2-butene, 1-butene and 1,1-dimethylcyclopropane which represent $1015\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ (72% of total). Toluene accounts for 15% of total, isopentane for 14% and the two main alkanes (*n*-butane and *n*-pentane) for 17%.

In Site 2 (inside the airport building), a total of $408\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ were detected, 54% being quantified with standard mixtures. The total level of VOC evaluated inside the building is only 30% of the value obtained near the runway. The main compounds are also different: *n*-butane, isobutane, hydroxymethylcyclopropane, acetone, propane and ethane, that accounts for 65% of

total. These results and the comparison with the main compounds found in Site 1 and in Site 3, suggest that VOC determined inside the building are probably due to anthropogenic emissions, other than aircraft and vehicles.

In Site 3, outside the airport area, a total of $116\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ were quantified. This value is about ten times lower than the concentration obtained near the runway. In a ppbC basis the total concentration outside the airport is 464 ppbC and near the runway is 2390 ppbC, a figure five times higher. The low values obtained outside the airport may be attributed to the characteristics of that area. The area is well ventilated, near the Guanabara Bay, surrounded by a park, with low impact from vehicular emissions.

The main compounds were propane, isopentane, ethane and *n*-pentane which account for 44% of total. Propane was found to be the most abundant pollutant. A similar result was obtained in Porto Alegre, Brazil, by Grosjean et al. (1998). Propane, ethane and isopentane were also determined the most abundant non-aromatic hydrocarbons during a photochemical smog episode in Southern California (FRASER et al., 1997). In the other side, toluene, the most abundant compound near the runway, was obtained in a non-significative concentration outside the airport area. These facts suggest that the area is not noticeably impacted by air traffic.

In Site 4 (International Airport), $97\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ of VOC were quantified. This value is 8.4 times lower than the value determined in Site 1. In mass unit, the main compounds, in order of decreasing concentrations, were ethane, *n*-butane, propane, *n*-pentane, isopentane, *n*-decane, 3-methyl-1-butene, 2-methyl-1-propene, toluene and *m*-dichlorobenzene. The sampling location, the taxiway area, is less impacted by aircraft emissions than the taxiway area in Santos-Dumont Airport.

Computational results

Computer simulations were performed using an empirical trajectory model implemented in OZIPR (GERY and CROUSE 1990) and the photochemical mechanism SAPRC (CARTER, 1990).

The details of the computational procedure were discussed in a previous paper (MARTINS et al., 2002). The model was used to construct a base case, which is a typical scenario of downtown Rio de Janeiro. It uses a combination of input data that were chosen to be

relevant and representative of Rio de Janeiro urban area. Additionally, the base case was a reference to examine the effect of aircraft emissions on the calculated ozone concentrations.

Experimental meteorological data, listed in Table 2, were collected by FEEMA (2004a) at the monitoring station located about 1 km away from Santos-Dumont Airport for August 2004. Meteorological parameters (temperature and relative humidity) are average values. Mixing heights are estimated parameters on the basis of atmosphere temperature and pressure profiles available at IAG-USP home page (2004). No experimental data are available for Rio de Janeiro. Therefore, in this work, the absolute value of CO emissions was used as adjustable parameter in order to set experimental concentrations. An error in the mixing height might be corrected by changing the emissions. The solar actinic flux was set for August 18, 2004.

The VOC/NO_x/CO emission ratios were calculated in consistence with the emission inventory for Rio de Janeiro Metropolitan Area (FEEMA 2004b) as NO_x/CO = 0.191 and VOC/CO = 0.170 (on a mass basis).

This is a crude approximation since emission ratios in the airport area are expected to be different, due to aircraft contribution to CO and NO_x emissions. The consequences of this approximation will be discussed later.

Initial concentrations of CO and NO_x were 1.01 ppm and 273.0 ppb, respectively, and were based on the experimental data obtained at the monitoring station during August, 2004. VOC initial concentration, 1.01 ppmC, and specified VOC values were obtained by Corrêa (2003) for the same location. Calculated ozone concentrations are in reasonable agreement with experimental results, with a difference less than 8.8% for the maximum value obtained at 12:00 h. A further setting was not considered necessary since this scenario was used only for comparison with the airport simulations.

VOC Composition Impact on Ozone Concentrations

In this section the contribution of the VOC mixtures determined in Sites 1 – 3 of Santos-Dumont Airport and Site 4 (International Airport) to the formation of ozone was calculated.

Ozone concentrations were re-calculated for hypothetical scenarios with conditions

identical to those of the base case, except for VOC. The total concentration of VOC, other than methane, ethanol and aldehydes, was set to 6.03 ppmC, the determined value in Site 1 of Santos-Dumont Airport. Total concentration of VOC was set identical in all simulations for a better comparison of the mixtures reactivities.

Aldehydes, ethanol and CH₄ concentrations were not determined in this work. Mean values for downtown Rio de Janeiro were used (CORRÊA, 2003). VOC compositions for each Site are presented in Table 3. Calculated ozone concentrations are shown in Figure 1.

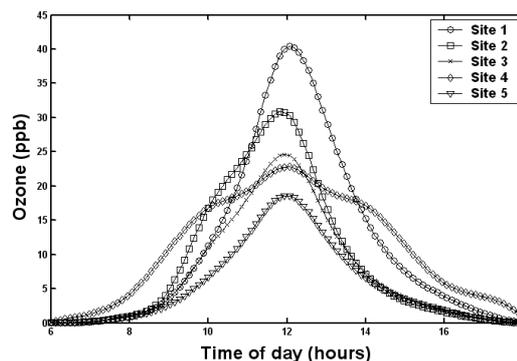


Figure 1 – Simulated ozone concentrations for 10 m from runway in Santos-Dumont Airport (Site 1), inside the building (Site 2), outside Santos-Dumont Airport area (Site 3), in the taxiway area of the International Airport (Site 4) and downtown (Site 5).

Maximum ozone concentration calculated for Site 1 and 4 are, respectively, 77% and 34% higher than the calculated value for downtown. As will be shown, this result may be attributed to the enrichment of the mixture in alkenes and aromatics.

The concentration of secondary pollutants, mainly ozone, is related to those of precursors, VOC and NO_x, in ways that are, under many conditions, highly non-linear (FINLAYSON – PITTS and PITTS, 2000). In practice, ozone concentrations depend on VOC/NO_x ratios for this particular scenario.

In this simulation, the ratio 1.76 (in ppmC units) for the initial concentrations of VOC and NO_x, correspond to the upper region of the ozone isopleths, where ozone levels are VOC limited. Here, reducing VOC, at constant NO_x results in a reduction of ozone concentrations, while reducing NO_x, at constant VOC, actually leads to an increase in ozone levels. This value, as well as the emission ratio, was determined for downtown.

Pison and Menut (2004) found that NO_x air traffic emissions have a more important

impact than VOC emissions, particularly during the night and near the sources. VOC/NO_x emission ratios were computed for the altitude 0 – 50 m over Paris area, where one national airport and two international airports are located less than 30 km away from the downtown. Values between 0 and 1.1 (in mass units) were calculated for air traffic emissions, while values between 1.9 and 5.5 were obtained for other anthropogenic emissions. The relative contribution of aircraft emissions to the total emitted mass is +15.3% in NO_x and +2.1% in VOC. These facts led to a reduction of ozone levels through the reaction of O₃ and NO and the competition of NO₂ and VOC for the OH radical, forming HNO₃ (PISON and MENUT 2004).

For Rio de Janeiro, the emission inventory (FEEMA 2004b) used in these simulations shows a VOC/NO_x ratio of 0.89 (in mass units). This value is similar to the upper limit calculated by Pison and Menut (2004) and so a lower impact of NO_x may be expected.

Maximum values for ozone concentrations in Site 3 (outside the airport area) and in downtown were 24.6 ppb and 22.8 ppb, respectively, a difference of about 8%, which supports the conclusion that Site 3 is not impacted by airport activities.

The calculated maximum for the VOC mixture found inside the building is 70% lower than in Site 1. This fact is due to the change in VOC speciation, mainly the olefin content which decreased from 12% in Site 1 to 0.8% inside the building. As discussed in the following paragraphs, the alkenes group is the most reactive.

The influence of each group in the formation of ozone is shown in Figure 2. Ozone concentrations were re-calculated for Site 1. In each run the mixing ratio of a particular group was set equal to zero while the other fractions were not changed. For example, in run identified as “without alkanes” the fractions of the alkanes groups were set to zero, while the other fractions and the total amount of VOC were kept equal to those of Site 1 (i.e. alkanes were considered as non-reactive species in that run). The main contribution to ozone formation is from the alkenes group. Maximum calculated ozone concentration is 67% lower when this group is considered non-reactive. For aromatics, the value is 27% lower.

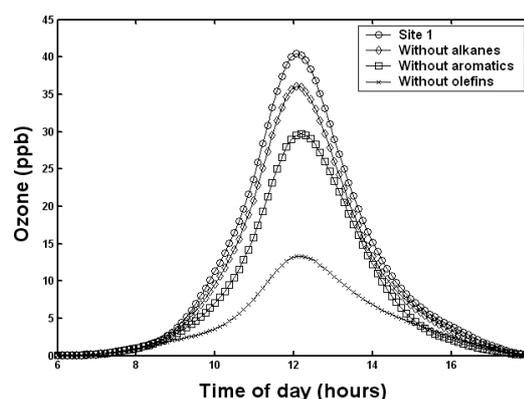


Figure 2 – Influence of the grouping in the ozone calculated concentrations.

Other runs were performed for each individual group, as shown in Figure 3. Again, the main contribution is from groups Olefins 1 and Olefins 2, which are responsible for the formation of 27% and 41% of ozone, respectively. Aromatics 1 group (mainly benzene and toluene) and Aromatics 2 group (mainly xylenes) contribute 15% and 9%, respectively. The contributions of alkanes, mainly group 1 and 2, are extremely low.

Since in the two airports the percentage of olefins and aromatics is higher than in downtown, ozone concentrations, in Figure 1, are also higher for both sites.

The relative reactivity of individual VOC was evaluated using reactivity scales. Different ranking scales of photochemical reactivity may be built. In a kinetic scale, the reaction with OH is evaluated by multiplying the reactive species concentration by the corresponding specific OH reaction rate coefficient. This is portrayed by the second entry in Table 4 and is an indicative of the efficiency of OH removal by the reactive species, leading to carbonyls and radicals.

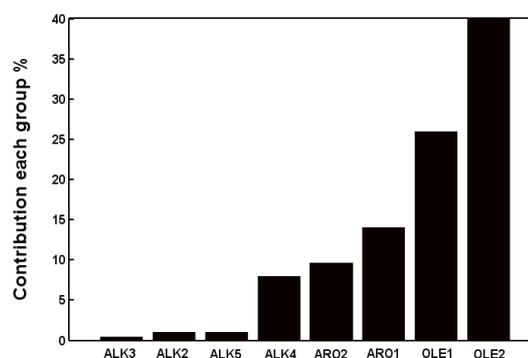


Figure 3 – Percentage of contribution of each group in ozone formation for site 1 (10 m from runway in Santos-Dumont Airport).

Another approach is the MIR (Maximum Incremental Reactivity) developed by Carter (1994), Bownman and Seinfeld (1995) and Derwent and Jenkin (1991) that are shown in the last entry of Table 4 and indicate how much the compound contributes to ozone formation.

As shown in Table 4 for Santos-Dumont Airport, toluene is the most abundant compound and is also the major contributor to ozone formation. *Cis*-2-butene is the most reactive species regarding OH reaction.

Although the ranking of VOC with respect to ozone production is not identical to that from OH removal, toluene, *cis*-2-butene, 2-methyl-1-propene, 1-butene, 2-pentene, isopentane, 2-methyl-1-butene are the top-ranking compounds. Considering reaction with OH radical, benzaldehyde appears in the sixth place. In the MIR scale it appears in the last place, with a negative coefficient. This fact is due to the formation of the peroxyacetyl radical which leads to the formation of peroxybenzoyl nitrate with a rate coefficient 2.4 times higher than the coefficient for reaction with NO to form NO₂, precursor of ozone.

In any case, it is clear that the more productive species are toluene and alkenes. The species with the highest ozone productivities are not merely species that directly produce ozone themselves, but are those that increase the flow of radicals, which lead to an increase of ozone. The MIR coefficient for toluene is lower than the value for xylenes, *cis*-2-butene and 3-methyl-2-pentene. Anyway the reactivity of toluene is higher because of the high concentration of this compound in the airport area.

Conclusions

In this paper, VOC emissions by aircraft traffic in two airports of the city of Rio de Janeiro were evaluated. In Site 1 toluene was the most abundant compound (15% on a mass basis) and also the major contributor to ozone formation. Results for Site 2 show that the main compound was *n*-butane (43% of total in a mass basis) and toluene represents 3% of total. In Site 1, *n*-butane accounts for only 9% of total. These results suggest that VOC concentrations inside the building are mainly due to anthropogenic emissions, other than aircraft. In Site 3 the main compounds were propane, isopentane, ethane and *n*-pentane, characteristic of urban areas. Toluene concentration was also only 3% of total VOC mass.

Total VOC concentration in the International Airport is 7.2 times lower than the value determined in Santos-Dumont Airport.

Simulated results show that toluene and alkenes are the most important species in the production of ozone.

Acknowledgments

The authors thank CNPq and FAPERJ for financial support and Eng^a. Amélia Yamazaki (IPEN/USP) for technical assistance in the chromatographic analyses.

Bibliography

1. BOWMAN, F.M., Seinfeld, J.H. Atmospheric Chemistry of Alternative Fuels and Reformulated Gasoline Components, Prog. Energy Combust. Sci. 21 (2005) 387-417.
2. CARTER, W. P. L. Development of ozone reactivity scales for organic gases, J. Air Waste Manage. Assoc. 44 (1994) 881-899.
3. CARTER, W.P.L. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, Atmos. Environ. 24 (1990) 481-518.
4. CORRÊA, S.M. Qualidade do Ar da Cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre Simulação e Monitoramento, PhD Thesis, Federal University of Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 2003.
5. DERWENT, R.G., Jenkin, M.E., Hydrocarbons and Long-Range Transport of Ozone and PAN across Europe, Atmos. Environ. 25 (1991) 1661-1678.
6. FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Relatório Anual da Qualidade do Ar, Rio de Janeiro, Brazil, 2004a.
7. FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Internal Report results. Available from the Institution, 2004b.
8. FINLAYSON-PITTS, B. J., Pitts, J. Jr., Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications. Florida Academic Press, 2000.
9. FRASER, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., Air Quality Model Evaluation Data for Organics: 4. C2 – C36 Non-aromatics Hydrocarbons, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2356-2367.
10. GERY, M. W., Crouse, R. R., User's Guide for Executing OZIPR, U.S. EPA, Research Triangle Park, N. C., 9D2196NASA, 1990.
11. GROSJEAN, D. Atmospheric chemistry of toxic contaminants. I Reaction rates and atmospheric persistence. J. Air Waste Manage. Assoc. 40 (1990) 1397-1402.
12. GROSJEAN, E., Rasmussen, R.A., Grosjean, D., Ambient Levels of gas Phase Pollutants in Porto Alegre, Brazil, Atmos. Environ. 32 (1998) 3371-3379.
13. HELAND, J., Schäfer, K. Determination of major combustion products in Aircraft exhausts by FTIR emission spectroscopy, Atmos. Environ. 32 (1998) 3067-3072.
14. HERNDON, S. C., Shorter, J. H., Zahniser, M. S., Nelson Jr, D. D., Jayne, J., Brown, R. C., Miake-Lye, R. C., Waitz, I., Silva, P., Lanni, T., Demerjian, K., Kolb, C.E., Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 6078-6084.
15. IAG – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências. <http://www.iag.usp.br>, Brazil. Accessed August 2004.
16. INFRAERO – Empresa Brasileira de Infra-estrutura Aeroportuária. (2005). Brasília, DF, Brazil. <http://www.infraero.gov.br>. Accessed September 2005.

17. LEE, J.J., Lukachko, S.P., Waitz, I.A., Schafer, A., Historical and Trends in Aircraft Performance, Cost and Emissions, *Annu. Rev. Energy Environ.* 26 (2001) 167-200.
18. MARTINS, M. M., Arbilla, G., Moreira, A., Moreira, L.F.R. Ozone Air Quality Modeling. A Case Study: A Heavily Vehicle Impacted Urban Avenue in Rio de Janeiro, *J. Brazilian Chem. Society* 13 (2002) 308-317.
19. MME – Ministry of Mines and Energy (2003). <http://www.mme.gov.br>. Brasilia, DF, Brazil. Accessed September 2005.
20. PISON, I., Menut, L., Quantification of the impact traffic emissions on Tropospheric ozone over Paris area, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 971-983.
21. POPP, P.J., Bishop, G.A., Stedman, D.H., Method for Commercial Aircraft Nitric Oxide Emission Measurements. *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 1542-1544.
22. PRICE, T., Probert, D., Environmental Impacts of Air Traffic, *Applied Energy*, 50 (1995) 133-162.
23. SCHAFER, A., Victor, D.G., Global passenger travel: implications for carbon dioxide emissions, *Energy* 24 (1999) 657-679.
24. SCHÄFER, K., Heland, J., Lister, D.H., Wilson, C.W., Howes, R.J., Lindermeir, E., Birk, M., Wagner, G., Haschberger, P., Bernard, M., Legras, O., Wiesen, P., Kurtenbach, R., Brockmann, K.J., Kriesche, V., Hilton, M., Bishop, G., Clarke, R., Workman, J., Caola, M., Geatches, R., Burrows, R., Black, J.D., Herve, F., Vally, J., Nonintrusive Optical Measurements of Aircraft Engine Exhaust Emissions and Comparison with Standard Intrusive Techniques, *Applied Optics* 39 (2000) 441- 455.
25. SCHÄFER, K., Jahn, C., Sturn, B. L., Bacher, M., Aircraft emission measurements by remote sensing methodologies at airports, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 5261-5271.
26. SIMÕES, A.F., Schaeffer, R., The Brazilian air transportation sector in the context of global climate change: CO2 emissions and mitigation alternatives, *Energy Conversion & Management* 46 (2005) 501-513.
27. SINGH, H.B., Salas, L.J., Smith, A. J., Shioeishi, H., Measurements of some potentially hazardous organic chemicals in urban environments, *Atmos. Environ.* 15 (1981) 601-602.
28. U.S. EPA Compendium Method TO-15, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC / MS), Center for Environmental Research Information, Cincinnati, OH 45268, 1999.
29. UNAL, A., Hu, Y., Chang, M.E., Odman, M.T., Russel, A.G., Airport related emissions and impacts on air quality: Application to the Atlanta International Airport. *Atmos. Environ.* 39 (2005) 5787-5798.
30. UNDERWOOD, B.Y., Brightwell, S. M., Peirce, M. J., Walker, C. T., Air Quality at UK Regional Airports in 2005 and 2010, AEAT/ENV/0453 Issue 2, <http://www.airquality.co.uk/archive/reports/cat07/aeat-env-r-0453.pdf>.42. Accessed September 2005.

Table 1 – Compounds identified in canister samples collected in Santos-Dumont Airport and International Airport, in Rio de Janeiro ($\mu\text{g m}^{-3}$).

Compound (using standard mixtures)	Santos-Dumont		International Airport (N=3)
	Site 1	Site 3	Site 4
Ethane	N.D	12	32
<i>n</i> -Propane	1	17	11
<i>n</i> -Butane	125	7	16
Isobutane	35	1	2
<i>n</i> -Pentane	108	10	9
Isopentane	190	12	8
<i>n</i> -Hexane	22	2	2
Propene	N.D	1	1
1-Butene	35	N.Q	1
<i>Cis</i> 2-Butene	40	N.Q	1
2-Pentene	23	N.Q	1
<i>Cis</i> 2-Hexene	5	N.Q	1
Benzene	N.D	N.Q	3
Toluene	211	3	4
Ethylbenzene	6	1	1
<i>o</i> -xylene	6	2	1
<i>p</i> -Xylene	7	1	1
<i>m</i> -Xylene	7	1	2
Total	821	70	97
(using analog compounds)			
2,2-Dimethylbutane	2	1	N.D
2,3-Dimethylbutane	N.D	1	1
3-Methylpentane	15	2	2
2-Methylpentane	42	5	2
2,4-Dimethylpentane	2	N.D	0.2

Compound (using standard mixtures)	Santos-Dumont		International Airport (N=3)
	Site 1	Site 3	Site 4
2,3-Dimethylpentane	1	0.3	N.D
Methylcyclopentane	4	2	1
1,2-Dimethylcyclopentane	20	0.3	1
Ethylcyclopropane	N.D	0.4	N.D
1,2-Dimethylcyclopropane	17	0.4	1
1,1-Dimethylcyclopropane	29	N.D	N.D
Cyclohexane	13	3	N.D
3-Methylhexane	4	1	1
1-Ethyl-2-methylcyclopropane	1	N.D	N.D
1,4-Dimethylcyclohexane	1	N.D	N.D
1-Methyl-3-ethylcyclohexane	N.D	N.D	N.D
Methylcyclohexane	N.D	1	N.D
Ethylcyclopentane	N.D	N.Q	1
3-Ethylhexane	N.D	1	N.D
2,3-Dimethylhexane	N.D	1	N.D
<i>n</i> -Heptane	N.D	1	0.1
3,6-Dimethyloctane	N.D	1	N.D
2,3-Dimethyloctane	N.D	0.2	N.D
<i>n</i> -Nonane	N.D	1	1
<i>n</i> -Decane	N.D	N.D	5
4-Methylnonane	N.D	1	N.D
4-Methyldecane	N.D	N.D	0.1
2,4,6-Trimethyloctane	1	N.D	1
3,5-Dimethylheptane	N.D	N.D	N.D
<i>n</i> -Undecane	1	N.D	N.D
<i>n</i> -Dodecane	0.4	0.4	1
<i>n</i> -Tridecane	N.D	N.Q	1
2-Methyl-1-propene	43	2	6
2-Methyl-1-butene	42	1	1
2-Methyl-2-butene	16	N.D	2
3-Methyl-1-butene	63	6	29
2,3-Dimethyl-2-butene	2	N.D	1
3-Methyl-2-pentene	N.Q	N.D	0.1
2-Methyl-2-pentene	N.Q	N.D	0.2
2,3-Dimethyl-2-pentene	4	N.D	2
2,2-Dimethyl-1-butene	1	N.D	N.D
2,3-Dimethyl-2-butene	5	N.Q	1
3-Methyl-2-pentene	5	N.Q	0.1
2-Methyl-1-pentene	3	N.Q	0.3
4-Methyl-2-pentene	2	N.D	0.2
2-Methyl-2-pentene	4	N.Q	0.2
3-Methyl-3-hexene	N.Q	N.D	0.3
1-Heptene	N.D	N.Q	1
1-Methylcyclopentene	N.D	N.Q	0.1
3-Methylcyclopentene	0.4	N.D	0.2
Cyclopentene	7	N.Q	1
2-Methylcyclopenteno	4	N.D	0.2
3,4,4-Trimethyl-2-penteno	1	N.Q	N.D
2,2,4,6,6-Pentamethyl-3-heptene	2	N.D	0.2
1-Octene	N.Q	N.D	N.Q
Cyclohexene	1	N.D	N.D
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	N.D	N.D	2
<i>n</i> -Propylbenzene	N.D	1	1
1,3,5-Trimethylbenzene	8	3	3
<i>o</i> -Ethyltoluene	7	2	2
<i>m</i> -ethyltoluene	4	N.D	1
<i>p</i> -Ethyltoluene	6	2	1
1,2,4-Trimethylbenzene	4	1	2

Compound (using standard mixtures)	Santos-Dumont		International Airport (N=3)
	Site 1	Site 3	Site 4
1,3,4-Trimethylbenzene	N.D	2	2
<i>p</i> -Isopropyltoluene	0.2	N.D	2
Chlorobenzene	2	N.D	0.4
<i>o</i> -Dichlorobenzene	25	N.D	2
<i>m</i> -Dichlorobenzene	11	2	3
Naphtalene	N.Q	N.D	1
<i>n</i> -Butanal	1	N.Q	1
1,1,2-Trichloro-2-fluoroethane	N.D	N.D	0.1
Trimethylsilanol	N.D	N.Q	0.1
Hydroxymethylcyclopropane	N.D	N.D	0.3
1,3-Pentadiene	N.D	N.D	0.4
1,4-Hexadiene	N.D	N.D	0.2
Naphthalene	N.D	N.D	1
Benzaldehyde	128	N.D	2
Total	555	46	93

N.D – non-detected (concentration lower than $0.0001 \mu\text{g m}^{-3}$ detection limit)

N.Q – non-quantified (concentration lower than $0.01 \mu\text{g m}^{-3}$)

Table 2 – Input parameters for the simulation of the base case. Temperature and relative humidity are average experimental values for August 2004. Mixing heights are estimated values (see text for details).

Time	Relative humidity (%)	Temperature (°C)	Mixing height (m)
06:00 a.m.	77	27	425
07:00 a.m.	72	28	505
08:00 a.m.	68	29	596
09:00 a.m.	61	30	681
10:00 a.m.	57	31	837
11:00 a.m.	58	31	933
12:00 a.m.	57	32	975
01:00 p.m.	58	32	964
02:00 p.m.	60	32	906
03:00 p.m.	63	31	807
04:00 p.m.	67	30	714
05:00 p.m.	69	29	603
06:00 p.m.	70	28	495

Table 3 – Average composition of VOC mixture used for the simulation of ozone concentrations.

Compound or Group	Symbol	Reactivity k_{OH} ($\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$)	Fraction (on a ppmC basis)				
			Santos-Dumont Airport			International Airport	Downtown
			Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5
Alkanes 1	ALK1	$k_{\text{OH}} < 5.0 \times 10^2$	0.000	0.003	0.007	0.020	0.020
Alkanes 2	ALK2	$5.0 \times 10^2 < k_{\text{OH}} < 2.5 \times 10^3$	0.001	0.006	0.016	0.018	0.021
Alkanes 3	ALK3	$2.5 \times 10^3 < k_{\text{OH}} < 5.0 \times 10^3$	0.047	0.110	0.010	0.024	0.010
Alkanes 4	ALK4	$5.0 \times 10^3 < k_{\text{OH}} < 1.0 \times 10^4$	0.107	0.048	0.054	0.036	0.047
Alkanes 5	ALK5	$k_{\text{OH}} > 1.0 \times 10^4$	0.019	0.006	0.051	0.031	0.013
Olefins 1	OLE1	$k_{\text{OH}} < 7.0 \times 10^4$	0.045	0.003	0.004	0.005	0.009
Olefins 2	OLE2	$k_{\text{OH}} > 7.0 \times 10^4$	0.079	0.005	0.004	0.023	0.005
Aromatics 1	ARO1	$k_{\text{OH}} < 2.0 \times 10^4$	0.064	0.033	0.011	0.020	0.014
Aromatics 2	ARO2	$k_{\text{OH}} > 2.0 \times 10^4$	0.013	0.016	0.084	0.072	0.022
Benzaldehyde	BALD	$k_{\text{OH}} = 1.9 \times 10^4$	0.019	0.000	0.000	0.003	0.004
Acetone	MEK	$k_{\text{OH}} < 7.0 \times 10^3$	0.000	0.005	0.000	0.000	0.001
Acetone	PROD2	$k_{\text{OH}} > 7.0 \times 10^3$	0.000	0.010	0.000	0.000	0.004

Compound or Group	Symbol	Reactivity k_{OH} (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	Fraction (on a ppmC basis)				
			Santos-Dumont Airport			International Airport	Downtown
			Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5
Methane	CH ₄	$k_{OH} = 9.7 \times 10$	0.592	0.721	0.685	0.675	0.795
Ethanol	ETOH	$k_{OH} = 4.9 \times 10^3$	0.006	0.007	0.019	0.019	0.007
Formaldehyde	HCHO	$k_{OH} = 1.4 \times 10^4$	0.011	0.014	0.036	0.035	0.018
Acetaldehyde	CCHO	$k_{OH} = 2.3 \times 10^4$	0.006	0.008	0.019	0.019	0.010

Site 5 – Presidente Vargas Avenue

Table 4 – Ranking, according to mass concentration, reaction rate with OH and production of ozone, of VOC collected in Site 1, 10 m from the runway in Santos-Dumont Airport, Rio de Janeiro.

Mass concentration ^a	Reaction with OH ^b	Ozone formation ^c
Toluene	<i>Cis</i> 2-Butene	Toluene
Isopentane	2-Methyl-1-butene	<i>Cis</i> 2-Butene
<i>n</i> -Butane	Toluene	2-Methyl-1-propene
<i>n</i> -Pentane	2-Methyl-1-propene	1-Butene
Benzaldehyde	1-Butene	Isopentane
3-Methyl-1-butene	Benzaldehyde	2-Methyl-1-butene
2-Methyl-1-propene	2-Pentene	2-Pentene
2-Methyl-1-butene	Isopentane	<i>n</i> -Butane
2-Methylpentane	Ciclopentene	<i>n</i> -Pentane
Isobutane	1,3,5-Trimethylbenzene	1,3,5-Trimethylbenzene
<i>Cis</i> 2-Butene	3-Methyl-2-pentene	2-Methylpentane
1-Butene	<i>n</i> -Pentane	<i>m</i> -Xylene
1,2-Dichlorobenzene	<i>n</i> -Butane	3-Methyl-2-pentene
2-Pentene	2-Methyl-2-pentene	Isobutane
<i>n</i> -Hexane	2-Methylpentane	<i>Cis</i> 2-Hexene
1,2-Dimethylcyclopropane	<i>m</i> -Xylene	<i>m</i> -Ethyltoluene
2-Methyl-2-butene	2-Methyl-1-pentene	1,3-Dimethylcyclopentane
3-Methylpentane	1,3-Dimethylcyclopentane	<i>o</i> -Xylene
1,3-Dichlorobenzene	1,2,4-Trimethylbenzene	<i>o</i> -Ethyltoluene
1,3,5-Trimethylbenzene	<i>n</i> -Hexane	<i>p</i> -Xylene
<i>p</i> -Xylene	<i>p</i> -Xylene	<i>n</i> -Hexane
<i>m</i> -Xylene	<i>m</i> -Ethyltoluene	3-Methylpentane
<i>o</i> -Xylene	<i>o</i> -Xylene	1,2,4-Trimethylbenzene

^a Units: micrograms per cubic meter.

^b Product of VOC concentration (units: ppmC) and COV-OH reaction rate constant (units: ppmC⁻¹ s⁻¹).

^c Product of VOC concentration (units: μgm⁻³) and MIR coefficient (dimensionless, gram of ozone produced per gram of VOC).

Entrevista com Ana Claudia Sturaro

Ana Claudia Sturaro, formada em Engenharia Química pela Escola de Engenharia Mauá, em 1995, trabalha na Degussa há 6 anos. A Degussa é uma das empresas que lidera o mercado mundial de especialidades químicas e fabrica produtos essenciais para diversos segmentos. No Brasil, conta com mais de 300 funcionários e uma rede logística capaz de atender qualquer ponto do território nacional.

A Degussa oferta no mercado brasileiro catalisadores anidros, chamados de alcolatos ou alcóxidos (NaOCH_3 ou KOCH_3). O produto é geralmente vendido em solução ao invés da forma cristalina, fato que elimina a etapa de dissolução do catalisador no álcool, facilitando o funcionamento das atividades das empresas produtoras de biocombustíveis.



Perguntas:

1. Há quantos anos a Degussa está presente no Brasil?

R: A Degussa está presente no Brasil há mais de 50 anos.

2. Qual a forma mais apropriada para armazenar os alcolatos antes do uso? Após aberto, em quanto tempo o produto deve ser consumido?

R: Se o produto for entregue a granel, é importante armazená-lo em tanque de aço inox inertizado com N_2 . Se for entregue em tambores ou IBC, o material já virá inertizado. O ideal é que o produto seja consumido imediatamente após a abertura da embalagem.

3. Os alcolatos já são vendidos na forma de solução (líquidos). Eles apresentam ou não o problema relativo ao calor de dissolução fortemente relacionado com os hidróxidos (esquentar o metanol no reator de preparação do metóxido)?

R: O Metilato de Sódio 30% já é um produto pronto e não necessita ser misturado ao metanol/etanol antes de sua dosagem ao reator.

4. Havendo interesse por parte do produtor, é possível comprar o produto (metóxido de sódio ou potássio) na forma cristalina?

R: A forma cristalina não é comercialmente viável, pois o material é fabricado em solução e depois passa por um processo adicional para evaporar o metanol e se tornar pó.

5. Qual a opinião da Degussa em relação à utilização de metais alcalinos (sódio metálico, por exemplo) na produção de alcolatos?

R: Esta rota de fabricação tem custo maior que a eletrólise, além de sua periculosidade.

6. Além dos alcolatos, quais outros produtos a Degussa oferta no mercado brasileiro para a produção de biodiesel?

R: A Degussa oferece também o antioxidante IONOL®BF 200, especialmente desenvolvido para utilização em biodiesel.

7. Existe algum produto que esteja no mercado externo e ainda não esteja disponível no Brasil?

R: Não.

Compreenda melhor o que o IONOL® BF faz pelo biodiesel.

O produto sem o IONOL® BF começa a apresentar a formação de radicais livres, que reagem com o oxigênio decompondo o Biodiesel em ácidos graxos. Como não há um antioxidante no produto, a reação se propaga até que todo o biodiesel se decomponha.

A adição de um antioxidante, no caso IONOL® BF, faz com que os radicais livres sejam incorporados ao IONOL® BF, terminando a propagação da reação. Na prática, isto aumenta a vida útil do biodiesel.

Reações sem o IONOL BF	Reações com o IONOL BF
<p>1- Início da reação</p> $RH \rightarrow R\bullet + H\bullet$ $RH + O_2 \rightarrow RO_2\bullet + HO_2\bullet$	<p>1- Início da reação</p> $RH \rightarrow R\bullet + H\bullet$ $RH + O_2 \rightarrow RO_2\bullet + HO_2\bullet$
<p>2- Propagação da reação</p> $R\bullet + O_2 \rightarrow RO_2\bullet$ $RO_2\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet$	<p>2- Propagação da reação</p> $R\bullet + O_2 \rightarrow RO_2\bullet$ $RO_2\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet$
	<p>3- Término da reação</p> $RO_2\bullet + ArOH \rightarrow ROOH + ArO\bullet$ $ArO\bullet + R\bullet \rightarrow ArOR$ <p style="text-align: center;">ArOH = IONOL® BF</p>

8. Com relação ao teste rancimat, onde os ésteres (biodiesel) são prematuramente envelhecidos, a Degussa oferece algum tipo de antioxidante?

R: Como informado acima, oferecemos também o IONOL® BF 200, antioxidante produzido especialmente para Biodiesel.

9. A quantidade de IONOL® BF 200 utilizada na conservação do combustível é sempre a mesma para todos os tipos de matérias-primas ou ela varia de óleo para óleo?

R: A quantidade de IONOL® BF 200 a ser adicionada ao biodiesel já pronto dependerá muito do tipo de óleo e também da logística envolvida na sua distribuição, já que o material degrada sob ação de tempo e temperatura, principalmente.

10. Como a Degussa enxerga o mercado de Biodiesel no Brasil em termos de crescimento de produção e, conseqüente_ mente, aumento da venda dos seus produtos?

R: A Degussa vê o mercado de biodiesel no Brasil assim como foi na Alemanha há 10 anos. Há muito o que aprender. Porém, a evolução no Brasil está bastante acelerada e acreditamos que o mercado se consolidará dentro de alguns anos com volumes crescentes, potencial de exportação e desenvolvimento nacional, sem falar na questão ambiental.

11. A Degussa continua investindo em pesquisa de novos produtos ligados à cadeia produtiva de Biodiesel? Quais são esses produtos?

R: Sim, mas isso ainda é confidencial.

12. Quais são as metas da Degussa no mercado nacional para os próximos anos?

R: Consolidar nossa posição no mercado de biodiesel no Brasil como fornecedor preferencial.

Corantes naturais frente às tendências mundiais

Rafael Poloni, Martha de Luca.
LACOS, Faculdade de Farmácia – UFF
Rua Mário Viana, 523. CEP:24241-000. Niterói/RJ
E-mail: dluca@ar.microlink.com.br

Resumo - O aparecimento de novas tendências naturais devido à descoberta de vários malefícios causados por corantes naturais a curto e a longo prazo têm promovido a substituição, ainda que lenta, dos corantes artificiais no mercado pelos naturais. No entanto há muitos impedimentos nessa substituição visto que os corantes naturais na maioria das vezes são instáveis a luz, ao calor, ao pH, havendo necessidade de estudos aprofundados para torná-los estáveis.

Palavras-chave: estabilidade, cosméticos, corante.

Abstract - The appearance of new natural trends due to discovery of many curses caused by natural colorants the short one and in the long run has promoted the substitution, despite slow, of the artificial colorants in the market for the natural ones. However there are many impediments in this substitution since the natural colorants most of the time are unstable to the light, to the heat, to pH, having necessity of deepened studies to become them steady.

Key words: stability, cosmetics, dyes.

Introdução

Os corantes são substâncias que proporcionam aos alimentos, aos produtos têxteis e aos cosméticos nova coloração ou exaltação de uma cor já existente, a fim de melhorar seu aspecto. Muitos produtos não teriam sucesso nas vendas sem a ajuda dos corantes, visto que a coloração aumenta notoriamente o desejo dos consumidores pelo produto [UFRGS, 2004].

A utilização pelo homem de corantes de origem animal, vegetal e mineral é muito antiga. Estes corantes eram usados para adorno pessoal, decorar objetos, armas e utensílios, fazer pinturas e principalmente tingir os têxteis com os quais cobriam o corpo e decoravam as habitações. É de 2.600 a.C., na China, o primeiro registro escrito conhecido sobre corantes naturais [ARAÚJO, 2005].

Muitas substâncias corantes eram obtidas de flores, sementes, bagas, frutos, cascas, madeiras e raízes de plantas. No entanto, a maior parte destes materiais tinha cores pouco persistentes, que desapareciam facilmente com a lavagem ou quando expostas à luz. Dentre este vasto conjunto de substâncias havia, contudo, algumas que, pelo fato de originarem cores belas e persistentes atingiram grande valor econômico,

levando à cobiça, às guerras [ARAÚJO, 2005] e indicava poder. Por exemplo, o vermelho imponente das capas do centuriões romanos era obtido de um molusco chamado Murex, um caramujo marinho [QUÍMICA HP].

Nas sociedades indígenas, a pintura corporal ainda hoje tem grande importância e seu significado é muito amplo, que vai da simples expressão de beleza e erotismo à indicação de preparação para a guerra, ou, até mesmo, como uma das formas de aplacar a ira dos demônios [PINTO].

Antes mesmo de qualquer relato de escrita ou pinturas em cavernas e sítios sagrados, já haviam várias civilizações indígenas americanas que utilizavam a pintura dos corpos e cabelos, como modo de comunicação. Corantes naturais, como bixina, genipina e andirobina, eram utilizados para fins estéticos, religiosos e de proteção [VIEGAS, 2006].

A “arte” de colorir alimentos possui razões de ordem técnica, destacando-se as seguintes: restaurar a cor dos produtos os quais a coloração natural foi modificada ou destruída durante o processamento; homogeneizar a cor dos alimentos produzidos a partir de matérias-primas de origem diversas e dar cor aos alimentos incolores [UFRGS, 2004].

Tendência aos corantes naturais

Frente a atual tendência mundial em usar pigmentos naturais como corantes principalmente para alimentos e cosméticos, tem sido dada ênfase à busca de fontes economicamente viáveis [LIMA, 2005], o que está beneficiando os fornecedores de corantes naturais e fazendo com que as indústrias de corantes desenvolvam pesquisas para a substituição dos corantes artificiais. Entretanto ainda hoje 90% dos corantes utilizados são de origem sintética. Tais pesquisas são bastante complexas, pois muitos corantes naturais são instáveis à luz e à temperatura, entre outros fatores, o que dificulta de alguma forma o seu uso, além do que os sintéticos possuem maior capacidade tintorial, fixando-se melhor, com cores mais intensas e com menor custo, tanto por necessitar de dosagens menores como por seu preço diretamente inferior. Então é necessário promover estudos que elaborem um meio dar estabilidade aos corantes naturais, o que pode envolver um alto custo, não compensando o uso desses corantes para as indústrias [UFRGS, 2004].

O interesse por estes pigmentos naturais decorre ainda de evidências relacionadas ao seu potencial benéfico à saúde em virtude de sua ação antioxidante em detrimento aos corantes artificiais [VIEGAS, 2006].

Há muitos dados na literatura que apontam os malefícios causados pelos corantes sintéticos, que aos poucos estão sendo proibidos pela maior parte dos países. Tais malefícios deveriam ser divulgados nas embalagens, mas estão disponíveis em artigos científicos. Por exemplo a eritrosina, corante sintético vermelho, quando consumida em excesso pode causar hipertireoidismo; o vermelho de Ponceau pode causar anemia e um comprometimento renal e o amarelo tartrazina atualmente foi relacionado à causa de insônia infantil [UFRGS, 2004].

A publicação de estudos do Codex Alimentarius, órgão ligado à Organização Mundial da Saúde (OMS), já fundamentou a proibição de alguns corantes por Ministérios da Saúde de todo o mundo, inclusive o brasileiro. Entre eles está o amarelo sólido, que era empregado em gelatinas, o azul de alizarina, utilizado em óleos emulsionados e gelatinas etc. A permissão dos corantes sintéticos é

condicionada à indicação nos rótulos que é sintético com sua ingestão diária aceitável [UFRGS, 2004].

Os cinco últimos corantes proibidos no país foram o Amarelo Ácido (Amarelo Sólido), Azul de Indantreno (Azul de Alizarina), Laranja GGN, Vermelho Sólido E e Escarlata GN, dentre muitos outros já proibidos. (Tabela 1)

Alguns corantes naturais estão sendo utilizados, devido sua facilidade de acesso, como um recurso didático na estratégia de ensino de Equilíbrio ácido-base e identificação de basicidade ou acidez de diversos materiais. Os mais utilizados nessas técnicas são o repolho roxo, algumas frutas como jambolão, amora, morango, algumas flores como unha-de-vaca, azaléia e quaresmeira [SOARES, 2001].

Dados da literatura [GUARATINI, 2000] revelam que os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intimamente ligados ao tempo e modo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele e das vias respiratórias. O grau de toxicidade oral de corantes, medido através de 50% da dose letal (LD_{50}), tem sido analisado e vem demonstrando que um número reduzido de corantes que provoquem toxicidade aguda ($LD_{50} < 5g/Kg$).

Atualmente uma maior atenção tem sido dada a muitos tipos de corantes, principalmente a classe de corantes reativos que é um dos mais utilizados no Brasil para corar o algodão.

Esse grupo de corante é reconhecido por conter grupos quimicamente ativos capazes de reagir covalentemente com a celulose na indústria têxtil. Portanto, resíduos deste corante poderiam ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo. Os rejeitos normalmente são expostos à reação de hidrólise de seus grupos funcionais, tornando o corante quimicamente inerte, porém devido ao crescimento rápido dessas indústrias no mundo e particularmente no Brasil a atividade da fiscalização se torna difícil [GUARATINI, 2000]. Todavia desde 1974 a associação internacional ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry) tem o intuito de abrandar danos ao homem e ao meio ambiente fiscalizando a fabricação de corantes sintéticos no mundo [GUARATINI, 2000].

Corantes naturais

De acordo com a ANVISA [ANVISA, 1965], considera-se corante natural o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal. Alguns desses corantes são de uso tolerado em alimentos e bebidas, por exemplo, a curcumina, o ácido carmínico, as xantofilas, o vermelho de beterraba, a antocianina, a clorofila, os carotenóides e o caramelo [ANVISA, 1977]. O uso desses corantes naturais expressa a maestria em lidar com a natureza e extrair dela uma multiplicidade de cores que não poluem o meio ambiente.

Corantes naturais vêm ocupando certo espaço na mídia e no alvo de estudos das indústrias farmacêuticas, em geral, devido ao seu baixo custo, disponibilidades e seus benefícios à saúde, além disso, possuem algumas atividades farmacológicas, ademais de sua utilização em alimentos [OLIVEIRA, 2002]. Muitos deles são utilizados desde a antiguidade em larga escala. Exemplos são o índigo, pigmento azul, extraído de planta homônima (*Indigofera tinctoria*), ainda hoje utilizado para dar coloração às calças jeans³; a alizarina, corante extraído da raiz de uma planta européia (*Madder lake*) e a henna, utilizada largamente na indústria cosmética [UFSC, ANO 4]. As pesquisas e uso dos corantes naturais, que antes eram descartados, muitas vezes por causa da sua instabilidade frente a alguns fatores como luz, começam a ganhar mais mercado com o veto crescente a corantes sintéticos, principalmente para alimentos [UFSC, ANO 4].

Há vários outros corantes naturais, que vão desde o corante usado apenas para colorir até aqueles que servem para enriquecer o produto/medicamento/alimento de alguma forma. (Tabela 3)

De acordo com a SBRT [SBRT, 2006] alguns cuidados devem ser tomados ao lidar com corantes naturais, tais como:

- **Fixação da cor:** são adicionados mordentes; os mais usados são o alume (ou pedra-ume) utilizado para colorações claras e o sulfato de ferro para escuras. Ambos são não-tóxicos e podem ser encontrados a baixo custo em drogarias. Corantes feitos com álcool ou óleo não precisam de mordentes.

- **Anti-mofo:** geralmente utilizado o alho, um

anti-mofo natural para todas as cores de corantes. Não recomenda-se utilizar o vinagre, pois sua acidez pode descolorir o corante.

- **Solubilidade:** é importante detectar se é lipo ou hidrossolúvel. No entanto há corantes que são compostos por substâncias hidro e lipossolúveis, como o urucum.

- **Calor:** a estabilidade do corante natural frente ao calor pode ser classificada em:

a) Ótima estabilidade: não perdem ou alteram a cor durante o tratamento térmico dos alimentos em que foram aplicados. Exemplos: cúrcuma, carmim de cochonilha, clorofilina de sódio e cobre.

b) Boa estabilidade: pouca perda de cor durante o tratamento térmico dos alimentos. Exemplos: urucum, páprica, antocianinas.

c) Pobre estabilidade: perda ou mudança de cor durante o tratamento térmico dos alimentos. Exemplos: beterraba (começa a perder intensidade de cor a 70° C).

- **pH:** o corante natural tem sua estabilidade controlada pelo pH em diferentes aspectos. Os corantes aplicados em alimentos com fase preolementemente oleosa ou alcoólica não sofrem influência do pH.

Conclusão

Há inúmeros benefícios e vantagens no uso de corantes naturais. No entanto, as técnicas de extração e aprimoramento da estabilidade desses corantes, em sua maioria instáveis, são ainda muito caras, o que favorece ainda o uso preferencial dos corantes sintéticos.

Referências

13. ARAUJO, M. E. M.; **Corantes naturais para têxteis – da antiguidade aos tempos modernos**. Texto de apoio ao Curso de Mestrado Aplicado ao Patrimônio Cultural. 2005. <<http://www.dqb.fc.ul.pt/docentes/earaujo>>. Capturado em 07 jun. 06. 18:32:56.
14. Corantes. <http://www.geocities.com/quimica_hp/corante.htm>. Capturado em 04 jul. 06. 15:06:08.
15. Corantes e pigmentos: A química das cores. UFSC, Ano 4. <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>>. Capturado em 04 jul. 06; 14:14:29.
16. Corantes naturais. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2006. <www.sbrt.ibict.br>. Capturado em 29 ago. 06; 17:39:55.
17. Decreto nº 55871 da ANVISA, de 26 de março de 1965. <<http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=22>>. Capturado em 03 jul. 06; 13:09:58.
18. DIAS, M. V., GUIMARÃES, P. I. C. et al. Corantes naturais: Extração e emprego como indicadores de pH. Química Nova, nº 17, maio/2003.
19. FERREIRA, V. F. Em Introdução à Química dos Produtos

- Naturais. 4ª ed., Rio de Janeiro – RJ, ago. 2005, p. 245 e28. 246.
20. GHIRALDINI, E. Universidade Estadual da Bahia. Corantes naturais mais comumente utilizados na indústria de alimentos <<http://www.uesb.br/sbcn/comumente.html>>
21. GUARATINI, C. C. I.; ZANONI M. V. B.; **Corantes têxteis.** *Quím. Nova*, Mar./Apr. 2000, vol.23, n°.1, p.71-78.
22. International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook – CTFA 7ed. Vol 1. p. 92, 126, 213, 216, Washington, 1997.
23. LIMA, V. L. A; MELO E. A. *et al.* **The effects of light and freezing temperature upon the stability of purple surinam cherry's anthocyanins.** *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Jan./Mar. 2005, vol.25, no.1, p.92-94. ISSN 0101-2061.
24. OLIVEIRA, T.T.; PEREIRA, W.L. *et al.* **Regulatory effect of flavonoids and carmin colorant dye on the lipid levels in Wistar rats.** *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.*, Feb. 2002, vol.54, no.1, p.24-28. ISSN 0102-0935.
25. PINTO, A. C. Corantes naturais e culturas indígenas. <<http://www.sbgq.org.br/PN-NET/causo9.htm>>. Capturado em 30 jun. 06; 14:41:21.
26. Resolução - CNNPA nº 44, de 1977 da ANVISA <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/search.php>>. Capturado em 10 jul. 06; 10:15:55.
27. Resolução nº 388 da ANVISA, de 05 de agosto de 1999 <<http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=122>>. Capturado em 25 jul. 06; 14:13:55.
28. SOARES, Márlon Herbert Flora Barbosa; SILVA, Marcus Vinicius Boldrin; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. Aplicação de corantes naturais no ensino médio. **Eclét. Quím.**, São Paulo, v. 26, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100467020010001000-17&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 20 Set 2006.
29. STREIT, N. M., CANTERLE, L. P., CANTO, M. W. *et al.* **The chlorophylls.** *Cienc. Rural*, May/June 2005, vol.35, no.3, p.748-755. ISSN 0103-8478.
30. TOCCHINI, L.; MERCADANTE, A. Z.; **EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO, POR CLAE, DE BIXINA E NORBIXINA EM COLORÍFICOS.** *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, set./dez. 2001, vol.21, no.3, p.310-313. ISSN 0101-2061.
31. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. *Corantes.* <<http://www.ufrgs.br/Alimentus/med/200401/seminarios/corantes.doc>>. Capturado em 20 ago. 06; 16:47:40.
32. VIEGAS JR, C.; BOLZANI, BARREIRO V. S. *et al.* **The natural products and the modern medicinal chemistry.** *Quím. Nova*, Mar./Apr. 2006, vol.29, no.2, p.326-337. ISSN 0100-4042.
33. WILLIAMSON, D. D. Corante caramelo: a ciência e arte. <<http://www.caramel.com/images/TraducaoCoranteCaramelo.doc>>. Capturado em 25 jul. 06; 13:46:55.

Tabela 1: Corantes sintéticos alimentícios – os cinco últimos proibidos no Brasil [FERREIRA, 2005]

Nome	Alimentos tolerados	Limite máximo vigente (%)
Amarelo ácido ou Amarelo sólido	Crostas de queijo nos pratos típicos consagrados, gelatinas	0,01
Azul de Indantreno ou Azul de alizarina	Óleos emulsionados, Pós para gelatinas artificiais	0,01 0,01 no produto a ser consumido
Laranja GGN	Pós para sorvetes artificiais	0,01 no produto a ser consumido
Vermelho sólido E	Recheios e revestimentos de biscoitos e produtos similares	0,01
Escarlate GN	Recheios e revestimentos de produtos de confeitaria	0,01

Entre os treze corantes sintéticos permitidos para alimentos no Brasil, somente oito continuam em circulação. (Tabela 2)

Tabela 2: Corantes sintéticos alimentícios – os oito ainda permitidos e circulantes [FERREIRA, 2005]

Nome	Alimentos em que podem ser tolerados	Limite máximo
------	--------------------------------------	---------------

		(%)
Amarelo crepúsculo	Geléias artificiais, licores artificiais.	0,01
Azul brilhante FCF	Refrigerantes artificiais, desde que associado a outro corante próprio para esse fim.	0,004 calculado sobre o produto final.
Bordeaux S ou Amaranto	Pós para mingaus e pudins artificiais.	0,01
Eritrosina	Pós para refrescos artificiais.	0,01
Indigotina	Recoloração de frutas em caldas, refrescos e refrigerantes artificiais, sorvetes, gelados, xaropes artificiais e coberturas para sorvetes.	0,01
Ponceau 4R	Recheios e revestimento de produtos de confeitaria.	0,01
Tartazina	Produtos de leite fermentado.	Sem limite
Vermelho 40	Recheios e revestimentos de biscoitos e produtos similares.	0,01

Tabela 3: Corantes naturais e algumas características

Corante	Origem	Classe química	Coloração	Uso	Propriedades farmacológicas	Limitações	Ref.
Antocianinas	Obtida do processo físico de muitos vegetais (acerola, pitanga, açaí etc), principalmente da casca de uva	Flavonóides	Cores entre laranja, vermelho e azul	Uso restrito a produtos que normalmente são fabricados a partir de frutas que contém esse corante, como sorvete de uva, geléia, vinhos compostos etc.	Evidências relacionadas à ação antioxidante	Coloração dependente do pH, concentração, tipo de solvente, temperatura, estrutura do pigmento.	[LIMA, 2005], [ANVISA, 1977], [CTFA, 1997], [GHIRALDINI]
Carmim de cochonilha	Extrato seco ou aquoso das fêmeas dessecadas do inseto <i>Coccus cactis</i> , que vive no cacto <i>Nopalea cochineccifera</i> (cochonilha)	Quinonas	Ampla faixa de tonalidades de vermelho	Sugerido o uso para máscaras, todos os tipos de blushers, bases de maquiagem, talco etc. Usado em laticínios, doces, geléias, sorvetes, bebidas alcoólicas, cerejas em calda, iogurtes, bolos e cosméticos.	-----	Boa estabilidade ao calor, pH (estabilidade na faixa de 2,2 a 8,0) e oxidação. Limite máximo de 0,015% p/p.	[ANVISA, 1977], [CTFA, 1997], [GHIRALDINI], [ANVISA, 1999]
Caramelo	Solução concentrada obtida do aquecimento da sacarose, glicose ou de outro carboidrato acima do ponto de fusão.	Carboidratos derivados do açúcar	Do amarelo palha ao marrom.	Sugerido para uso em shampoo, produtos de limpeza, loções de limpeza, tônicos, desodorante etc. É consumido para bebidas não alcoólicas e comidas para animais domésticos, em molhos a base de soja.	-----	Limite máximo: <i>quantum satis</i>	[CTFA, 1997], [ANVISA, 1999], [WILLIAMSON]

Corante	Origem	Classe química	Coloração	Uso	Propriedades farmacológicas	Limitações	Ref.
Vermelho de beterraba	Obtido como extrato aquoso das raízes da beterraba roxa (<i>Beta vulgaris</i>) e contém betaina como principal pigmento	Betaínas	Vermelho, geralmente mas depende do solvente usado na extração.	É usado no preparo de sorvetes, doces e na indústria de laticínios, confeitos e congelados.	-----	Muito instável frente ao pH, luminosidade, calor e oxidação. Limite máximo: <i>quantum satis</i>	[GHIRALDINI], [ANVISA, 1999], [DIAS, 2003]
Clorofila	Obtido de qualquer planta verde, muitas algas e em algumas frutas.	Éster	Verde	Usado em sorvetes, sucos, massas com vegetais, iogurtes, biscoitos, queijos.	-----	Insolúvel em água, mas com tratamento com ácido alcalino, pode-se produzir a clorofilina, solúvel. A clorofila e a clorofilina são sensíveis à luz, aquecimento, oxigênio e à degradação química. Para aumentar sua estabilidade a molécula de magnésio do pigmento natural é substituído por cobre ou zinco. Limite máximo: <i>quantum satis</i>	[GHIRALDINI], [ANVISA, 1999], [STREIT, 2005]
Cúrcuma	Extraído da raiz da Curcumã longa	-----	Curcumina (Amarelo-alaranjado)	Vasta aplicação em culinária e em molhos de mostarda. Como corante ainda pouco usado: massas alimentícias, sorvete e sobremesas.	Apresenta substâncias antioxidantes e antimicrobianas.	Instável em água, em aquecimento. Sensível à luz e a pH alcalino. Limite máximo de 0,015% p/p.	[GHIRALDINI], [DIAS, 2003]

Corante	Origem	Classe química	Coloração	Uso	Propriedades farmacológicas	Limitações	Ref.
Carotenóides (carotenos e xantofilas)	Encontrados em vegetais e nos tecidos gordurosos de animais herbívoros. Exemplos: Tomate (licopeno), açafrão (crocina), cenoura, damasco etc.	Carotenóides	Do amarelo claro ao laranja (β – caroteno); do laranja claro ao vermelho alaranjado (apocarotenol) e cores mais vermelhas (cantaxantina).	-----	Os carotenos naturais (extraídos de cenouras e palmas, por exemplo) são agentes antioxidantes. O licopeno é comprovado como antídoto do câncer de próstata.	O oxigênio e a luz são os fatores que mais afetam na coloração	[UFRGS, 2004], [FERREIRA, 2005]
Urucum	Polpa das sementes da <i>Bixa orellana</i> L.	Carotenóide	Amarela (orelina); vermelha (bixina)	Manteiga, queijo, carnes, produtos de panificação, óleos, sorvetes, cereais e embutidos; cosméticos	Bixina: proteção da pele contra raios ultra-violetas	A casca da semente pode produzir efeitos tóxicos no pâncreas e fígado, acompanhados de variações no nível de glicose. Limite máximo de 0,001% p/p.	[TOCCHINI, 2001], [UFSC, ANO 4], [ANVISA, 1999], [WILLIAMSON]
Oleoresina de Páprica	Extraído do pimentão páprica doce (planta da classe Magnoliophyta)	Carotenóide	Corante oleoresina (vermelho-alaranjado) cujos principais pigmentos são capsorubina e capsaicina.	Molhos condimentados, maioneses e embutidos cárneos.	A páprica tem altíssimo teor de Vitamina C, superando até as frutas cítricas.	A produção do oleoresina requer equipamentos de extração e destilação de solventes de grande porte e devido o baixo consumo no Brasil, estes corantes ainda são importados. Limite máximo: <i>quantum satis</i>	[CTFA, 1997], [GHIRALDINI], [ANVISA, 1999]

TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DA ÁGUA DE LAVAGEM PROVENIENTE DA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

PHYSICAL CHEMISTRY TREATMENT OF WASTEWATER FROM BIODIESEL PURIFICATION

De Boni, L.A.B.¹, Goldani, E.², Milcharek, C.D.³, Santos, F. A. Dos.⁴

¹ Department of Physical Chemistry, Tche Química Group, Brazil

² Department of Analytical Chemistry, Tche Química Group, Brazil

³ Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Brazil

⁴ Pontifical University Catholic of Rio Grande do Sul (PUC-RS), Brazil

RESUMO - O biodiesel, um produto biodegradável, renovável e que obedece ao ciclo de carbono, vem se destacando cada vez mais no cenário nacional devido ao Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel do Governo Federal, que estipula a adição obrigatória de 2% de Biodiesel ao Diesel de petróleo a partir de 2008. Todavia, a possibilidade de produção maciça de Biodiesel no Brasil representa uma séria ameaça às fontes de água potável, uma vez que uma das etapas críticas que garantem a qualidade do combustível é a sua lavagem com água para a remoção dos subprodutos da reação de formação do biodiesel, que são a glicerina, o álcool e o catalisador residuais ainda misturados no combustível renovável. Esta água entra no processo de produção não-contaminada (às vezes, inclusive, potável) e retorna ao ambiente contaminada, apresentando pH = 11, óleos e graxas na faixa de 500 mg L⁻¹, cor igual a 3.000 mg L⁻¹, turbidez igual a 905 NTU, além de uma demanda química de oxigênio igual a 16.564 mg L⁻¹, ou seja, valores em desacordo com a Resolução Conama nº357. Após o tratamento, porém, obtêm-se um pH = 6, nada detectado para óleos e graxas e cor, 0,64 NTU para turbidez e demanda química de oxigênio igual a 5.000 mg L⁻¹.

Palavras-chave: biodiesel, água de lavagem, tratamento físico-químico.

ABSTRACT - Biodiesel, a biodegradable renewable product that obeys the carbon cycle, comes detaching more each time in the national scene due to the National Program of Production and Use of Biodiesel from the Federal Government, that stipulates a 2% obligatory addition of biodiesel to the Diesel oil starting at 2008. However the possibility of massive production of biodiesel in Brazil represents a serious threat to the drinking water sources, since one of the critical stages that guarantee the fuel quality is the laudering with water to the removal of biodiesel's by-products, such as the glycerin, the residual alcohol and the catalyst that still mixed in the renewable fuel. This water enters in the process of production not contaminated (some times also potable) and returns to the environment contaminated, presenting pH = 11, oils and greases near of 500 mg L⁻¹, color equal to 3,000 mg L⁻¹, turbidity equal to 905 NTU, beyond a chemical demand of oxygen equal to 16,564 mg L⁻¹. This values are in disagreement with the *Conama* Resolution nº357. However after treatment it obtains pH = 6, nothing detected for oils and greases and color, 0,64 NTU for turbidity and chemical demand of oxygen equal to 5,000 mg L⁻¹.

Keywords: biodiesel, wastewater, physical chemistry treatment

INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, a demanda de energia no mundo cresceu a um ritmo assustador, chegando a níveis tão elevados que, durante as duas décadas do século XX, a

humanidade consumiu mais energia do que em toda sua existência anterior. A partir de então, constatações similares puderam ser feitas para cada período subsequente de 20 anos¹. Tanto no paradigma da Revolução Industrial como no da

industrialização mais recente, o crescimento econômico sempre esteve em estreita relação com o consumo de energia e com o domínio tecnológico da transformação e da utilização de uma sucessão de fontes de energia como o carvão, o petróleo e o gás natural e, no século XX, a eletricidade entrou como uma nova forma de geração de energia.

A partir da segunda metade do século XIX, o petróleo começou a entrar em cena na economia mundial para vir a tornar-se a fonte de energia mais importante durante o século XX. A variedade e a versatilidade de seus derivados, bem como a facilidade de seu manuseio e transporte, determinaram a sua crescente aceitação diante das outras fontes de energia. Mas, além disso, a principal causa de sua crescente importância relativa como insumo energético esteve no fato de que, apesar do aumento da demanda no século XX, foi possível manter o suprimento em escala mundial sempre satisfatório e o preço relativamente estável. No período de 1900 a 1970 os preços do barril de petróleo oscilaram entre US\$ 2,00 e US\$ 4,00 (em valores corrigidos para o poder aquisitivo de 1967). Assim, fundamentado em grandes ofertas e preços convenientes, o mundo moderno se voltou ao uso de derivados do petróleo para o atendimento de uma grande parcela de suas necessidades energéticas e praticamente todos os segmentos industriais desenvolveram tecnologias calcadas na utilização desses derivados².

Porém, com o passar dos anos, as fontes de petróleo começaram a não ser tão abundantes como no início e o preço do barril chegou a US\$ 60,00, ou seja, um valor 1.500% acima do praticado no início do século XX fazendo com que se acentuasse a necessidade de buscar insumos energéticos alternativos que viessem a substituir gradualmente o petróleo. O Brasil possui grandes extensões territoriais e clima propício para a atividade agrícola. O PROALCOOL, adotado em 1975, é um exemplo da viabilidade de experiências deste tipo e, nos dias de hoje, o país se mobiliza em prol do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel^{3,4}.

O processo químico comumente empregado para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação (Figura 1), na qual um óleo vegetal triglicéridico como, por exemplo, o óleo de soja, reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (usualmente alcalino, sendo os mais utilizados o

NaOH e o KOH) para formar, majoritariamente, ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerina⁵⁻⁷.

Esta reação poderá ocorrer tanto por meio ácido quanto por meio alcalino. A rota ácida, como costuma ser chamada a reação em meio ácido, é usualmente utilizada quando se tem uma matéria-prima com qualidade baixa, isto é, com alto teor de acidez e/ou grande quantidade de ácidos graxos livres. Porém, como a nova matriz de biodiesel nacional vai priorizar, em termos de produção nacional e não de produção particular, matérias-primas de boa qualidade, a rota química a ser utilizada será a rota alcalina tradicional (Figura 2)⁸.

Levando-se em consideração que a etapa de lavagem do processo de produção do biodiesel é uma das mais importantes e também uma das mais críticas, esta merece grande atenção por parte dos pesquisadores no que diz respeito às quantidades utilizadas e meios de tratabilidade e reaproveitamento deste efluente. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é o de apresentar melhoramentos nos processos tradicionais de lavagem, bem como propor um tratamento eficaz e de baixo custo para o efluente gerado de modo que possa atender aos padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela Resolução Conama nº 357 de 15 de Março de 2005, enquanto não surge uma legislação específica para este efluente em particular.

Este propósito merece atenção especial por parte dos órgãos ambientais de fiscalização tendo em vista que, a partir de 2008, o Brasil produzirá cerca de 840 milhões de litros de biodiesel para que possam ser adicionados ao diesel de petróleo na proporção de 2%. Para tanto, utilizando métodos tradicionais de lavagem, para cada litro de biodiesel produzido, serão necessários, no mínimo, 3 litros de água, ou seja, isso equivaleria à 2.520.000 m³ de água a serem gastos (sendo otimistas em relação à qualidade das matérias-primas e das quantidades de catalisadores e álcool utilizadas, bem como do respeito aos tempos reacionais). Sendo assim, fica clara a importância de se tentar reduzir esse volume para que se tenha sempre um Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, ou seja, um menor impacto ambiental. Além disso, esta água, do jeito que sai do processo de lavagem, apresenta-se inapta a ser despejada a qualquer corpo hídrico, dadas suas características físico-químicas impróprias como, por exemplo, pH elevado (acima de 10),

concentração elevada de óleos e graxas, etc. Desta forma, torna-se imprescindível um tratamento de modo a se ter um efluente com características dentro dos padrões de emissão de efluentes presentes na Resolução Conama nº 357.

MATERIAIS E MÉTODOS

Existem alguns fatores relacionados ao processo de lavagem que podem garantir um melhor ou pior resultado como, por exemplo, adição de ácido acético diluído na água de lavagem, utilização de água com temperatura superior à ambiente, etc. Cada qual apresenta as suas vantagens e desvantagens, sendo neste trabalho testados esses fatores para fins de comparação. Para que estes fatores pudessem ser averiguados, partiu-se do princípio do processo de produção de biodiesel, isto é, efetuaram-se reações de transesterificação para o posterior processo de purificação, a lavagem. As reações foram realizadas utilizando sempre a mesma matéria-prima. O catalisador também foi sempre o mesmo para que se pudesse manter uma fidelidade comparativa dos resultados.

Instrumentação

Todas as análises de pH foram realizadas em um pHmetro Digimed, enquanto que a determinação da cor foi feita em um colorímetro DM-Cor da Digimed. Para a agitação da reação de transesterificação, foi utilizado um agitador magnético com aquecimento Fisatom. Já para a determinação da dosagem ótima/econômica de agente floculante, utilizou-se um *jar test* Turb-Floc Polilab, enquanto que para a determinação da turbidez foi utilizado um turbidímetro DM-TU da Digimed. Para a pesagem dos reagentes, foi utilizada uma balança analítica Ohaus Adventurer comercializada pela Toledo. As determinações dos demais parâmetros (DBO, DQO, óleos e graxas) foram realizadas pelo Laboratório de Processos Ambientais (LAPA) da PUCRS, um laboratório credenciado no órgão de fiscalização ambiental do Estado do Rio Grande do Sul (FEPAM).

Reagentes e soluções

Foram utilizados os seguintes reagentes de grau p.a., da Merck: CH₃COOH 99,5% (m/m), NaOH 98,5% (m/m), KOH 85% (m/m), Metanol 99,8% (v/v), Biftalato de potássio 99,5% (m/m), Fenolftaleína 90% (m/m) dissolvida numa

solução de etanol 50%, Sulfato de alumínio 98% (m/m), Sulfato ferroso 99,5% (m/m) e Isopropanol 99,8% (v/v). Para a purificação do biodiesel, preparo de reagentes e soluções foi utilizada água deionizada Milli-Q (resistividade de 18,2 MΩ.cm). Toda a vidraria e frascos utilizados para preparar e armazenar as soluções, bem como as amostras, foram descontaminados com solução HNO₃ 10% (v/v) durante 3 dias. Após este período de imersão na solução ácida, todos os materiais foram enxaguados com água deionizada.

Preparação das amostras

Para a realização do processo de produção de biodiesel, além da utilização da matéria-prima de interesse, são também empregados alguns reagentes e soluções em etapas distintas da reação. Para a primeira etapa do processo, logo após a homogeneização da matéria-prima, é necessário realizar uma titulação colorimétrica e, para tanto, é utilizada uma solução de hidróxido de sódio padronizada 0,0250M.

Então, o processo de produção pode ser assim descrito. Em um béquer de 2000mL, adicionaram-se 1000mL da matéria-prima (óleo de fritura usado) e iniciou-se um aquecimento até atingir a temperatura de 50°C. Após, com o auxílio de uma pipeta graduada, coletou-se uma alíquota de aproximadamente 1mL do óleo e esta foi inserida em um erlenmeyer de 250mL. Ao erlenmeyer, adicionaram-se cerca de 10mL de isopropanol e algumas gotas de indicador (fenolftaleína). Em seguida, deixa-se escoar, gota-a-gota, a solução de hidróxido de sódio contida na bureta sobre a mistura (óleo + isopropanol + fenolftaleína) presente no erlenmeyer, caracterizando o procedimento da titulação colorimétrica, até que a solução contida no erlenmeyer apresente um tom levemente róseo. O volume gasto na titulação, em mL, visualizado na bureta, deve ser anotado para que venha a ser adotado no propósito de se descobrir a quantidade de catalisador (adotamos o NaOH como catalisador) que será pesado através da equação 1.

Esta primeira etapa do processo é extremamente importante, pois nela será descoberta qual a quantidade de catalisador que será utilizada na reação, quer dizer, é neste momento que é feita uma simples caracterização da qualidade da matéria-prima em termos de acidez (outros testes podem comprovar outras características que não a acidez, mas nesse

momento, e de um modo geral, este é o principal ponto a ser verificado com qualquer matéria-prima que for utilizada na produção de biodiesel).

$$m = 3,5 + X \quad (1)$$

onde m = massa de NaOH que será adicionada ao etanol ou metanol para gerar o catalisador (metóxido ou etóxido de catalisador, neste caso metóxido de sódio, pois foram utilizados como álcool o metanol e como catalisador o NaOH); 3,5 é um valor médio arbitrário de NaOH que é utilizado para reagir com os ácidos graxos livres presentes na matéria-prima e X = quantos mililitros da solução de NaOH foram gastos na titulação (quanto mais usado ou mais ácido for o óleo, maior será a quantidade de catalisador necessária para o andamento da reação, isto é, maior será o volume gasto já titulação). Para esta primeira reação, temos os seguintes números:

$$m = 3,5\text{g} + 0,6\text{mL} = 4,1\text{g de NaOH}$$

A partir deste momento, partiu-se então para a preparação do catalisador propriamente dito. Depois de pesados os 4,1g do NaOH, inseriu-se esta massa em um erlenmeyer de 250mL onde já se encontrava o volume de álcool previamente estipulado para as quantidades adotadas. Em termos de metanol, o álcool adotado neste trabalho devido às suas características favoráveis (curto tempo de reação, menor probabilidade de saponificação da reação, etc.), tem-se como o mínimo estequiométrico 12,5% em volume relacionado sempre à quantidade de matéria-prima que será utilizada na reação. Porém, por se tratar de uma reação reversível, sempre é utilizado, seja qual for o álcool, um leve excesso para que se garanta a formação do éster (produto de interesse), ou seja, partimos de 13% de metanol em volume. Como em nossas reações são sempre utilizados 1000mL de matéria-prima, para o preparo do catalisador foram inseridos no erlenmeyer 130mL do metanol, mais os 4,1g do NaOH. Feito isso, agitou-se vigorosamente o erlenmeyer até que todo o NaOH estivesse completamente dissolvido no álcool.

Então, o catalisador presente no erlenmeyer foi vertido no béquer, ou seja, fez-se a mistura da matéria-prima já homogênea e na temperatura adequada (cerca de 50°C) com o catalisador. A partir de então, foi aguardado o tempo reacional de, pelo menos, 1h30min até que a reação pudesse ser cessada e as fases separadas com o auxílio de um funil de separação.

É a partir deste ponto que começamos a ter

amostras do nosso objeto de estudo, a água de lavagem. Findada a reação e separadas as suas fases, quer dizer, biodiesel e glicerina, procedeu-se com a lavagem do biodiesel. Vale salientar que, em termos gerais, em uma reação de transesterificação, o rendimento pode ser entendido como cerca de 90% de conversão no produto de interesse (biodiesel) e 10% de subprodutos (glicerina). A quantidade biodiesel gerada na reação foi inserida em um tanque de lavagem onde se acrescentou uma quantidade proporcional de água deionizada. Feito isso, foi promovida uma forte agitação para que ocorresse a interação dos dois líquidos e a água pudesse “extrair”, em função da sua maior afinidade, tudo o que não foi reagido, ou seja, NaOH e metanol. Em questão de poucos minutos já pôde ser observada uma separação das fases (devido à imiscibilidade entre água e óleo) onde, nesta primeira lavagem, a solução de lavagem apresentava-se esbranquiçada (turva). Esta aparência manteve-se na segunda lavagem, observando o seu gradual desaparecimento com lavagens posteriores. Via de regra, segundo a literatura, em um processo de lavagem tradicional, são necessários cerca de 3 litros de água para cada litro de biodiesel, ou seja, após a adição do 3º litro de água ao biodiesel esta poderá estar saindo límpida ou não. Em caso de já estar saindo límpida é sinal de que a lavagem está completa. Caso contrário, se a água de lavagem ainda estiver saindo esbranquiçada, é sinal de que o produto precisa continuar sendo lavado até que a água venha a sair límpida.

De posse da água de lavagem, partiu-se então para a sua caracterização físico-química seguindo alguns parâmetros da Resolução Conama nº 357/2005. Estabelecidas as características da água (através de um laudo de um laboratório credenciado à FEPAM), totalmente fora dos padrões de emissão de efluentes, partiu-se então para o seu tratamento tentando atingir índices não somente para descarte em algum corpo d'água, mas também para reaproveitamento no próprio processo, constituindo assim um processo de ciclo fechado. Para isso, adotaram-se algumas medidas como, por exemplo, a adição de ácido acético (solução 0,01% v/v), lavagem com água quente, utilização de filtros constituídos de areia grossa, areia fina e britas de diferentes tamanhos, além da utilização de papel-filtro entre as camadas formadas por esses materiais.

Outro procedimento adotado na realização do tratamento da água de lavagem foi

a realização de um *Jar Test*, ou seja, através de um equipamento foi definida qual a dosagem ótima/econômica quando usados agentes floculantes como o sulfato de alumínio e sulfato ferroso. Este tipo de tratamento é largamente empregado pelas companhias responsáveis pelo tratamento de água dos municípios do RS, como DMAE, CORSAN, etc. Para este teste, o procedimento adotado é o seguinte: são inseridos em cada jarro 1-2 litros do efluente que se deseja tratar. Para cada jarro, se estipula uma dosagem do agente floculante que será usado (no nosso caso utilizamos sulfato ferroso e sulfato de alumínio). Esta dosagem estipulada é, literalmente, um valor arbitrário do qual não se sabe qual apresentará o melhor resultado. Definidas as dosagens para cada um dos seis jarros, acrescentam-se os volumes do floculante a cada jarro sob forte agitação para que ocorra a chamada a mistura rápida. Após, reduz-se a velocidade de agitação dos jarros para que seja permitida a formação dos coágulos que, posteriormente, após a parada da agitação, virão a flotar em função das características do efluente de estudo, isto é, nada de material sedimentável e muito material flotável (óleos e graxas de baixíssima densidade). Com isso, é possível uma visualização de qual jarro apresentou o melhor aspecto, quer dizer, em qual deles foi percebida uma menor quantidade de material particulado misturado com a água e, conseqüentemente, o que apresentou a água mais límpida. O programa de formação dos coágulos deve seguir as seguintes etapas:

- Realizar a mistura rápida por 1 minuto em máxima rotação;

- Baixar a rotação para 30rpm e deixar girando por 10min;
- Baixar para 20rpm e deixar girando por 10min;
- Desligar e deixar sedimentar durante 20min;

Feito isso, ainda não se pode dizer que foi achada a dosagem ótima/econômica do processo. É preciso fazer um novo teste para que, a partir do jarro que apresentou o melhor aspecto, se possa estreitar a faixa de dosagens, isto é, realizar um ajuste fino em relação ao valor que apresentou o melhor resultado. Feito o ajuste fino e descoberta qual a dosagem ótima/econômica do processo, partiu-se então para a caracterização do efluente tratado esperando ter sido alcançados alguns dos parâmetros previamente estipulados como a DBO₅, DQO, Turbidez, óleos e graxas, cor, pH e OD.

Com esses testes, quer dizer, com a realização de filtração, lavagem com ácido acético, lavagem a quente, tratamento com agentes floculante pretendeu-se tornar este resíduo, um efluente altamente poluidor e não-conforme com a legislação vigente, apto a ser, pelo menos, descartado adequadamente em um corpo hídrico e, se possível, reutilizado novamente no processo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma análise da água de lavagem (tabela 1) atesta que, dentre os parâmetros analisados, a maioria encontra-se não-conforme com a Resolução Conama 357.

Tabela 1 - Resultados da análise da água de lavagem sem tratamento

Parâmetro	Resultado	Observação	Limite CONAMA
Óleos e graxas	500 mg/L	Lançamento de efluentes	Até 50 mg/L
Hidrocarbonetos	220 mg/L	Lançamento de efluentes	Até 20 mg/L
DQO	16.564 mg/L	Padrão de potabilidade para Classe 1 (consumo humano)	Nenhum limite mencionado
DBO ₅	Nada detectado	Padrão de potabilidade para Classe 1 (consumo humano)	Até 3 mg/L
Cor	3.000 mg/L	Padrão de potabilidade para Classe 1 (consumo humano)	Nível de cor natural do corpo d'água

Parâmetro	Resultado	Observação	Limite CONAMA
Turbidez	905 NTU	Padrão de potabilidade para Classe 1 (consumo humano)	Até 40 NTU
pH	10,44	Lançamento de efluentes	De 5 a 9
OD	5,52 mg/L	Padrão de potabilidade para Classe 1 (consumo humano)	Não inferior à 6 mg/L

Quando utilizado o tratamento com agentes floculantes (Tabela 2), a dosagem ótima/econômica para o sulfato de alumínio foi de 1450 mg L⁻¹, enquanto que para o sulfato ferroso, foi de 1900 mg L⁻¹.

Tabela 2 - Relação entre agentes floculantes e concentração utilizada

Floculante	Nº do Jarro	Concentração Inicial (mg L ⁻¹)	Concentração Ajustada (mg L ⁻¹)	Concentração final (mg L ⁻¹)
Sulfato Ferroso sol. 5%	1	2000	2000	2000
	2	1000	1650	1900*
	3	750	1550	1750
	4	500	1450	1600
	5	250	1350	1450
Sulfato de Alumínio sol. 5%	1	2000	2050	2050
	2	1650	1900	1900
	3	1550	1750	1750
	4	1450	1600	1600
	5	1350	1450	1450*

*Dosagem ótima/econômica para o sulfato ferroso e de alumínio, respectivamente.

Pode-se perceber, através das figuras 3, 4, 5, 6, 7 e 8, que, para cada parâmetro analisado segundo o método de tratamento empregado, quando são adotados apenas processos físicos de tratamento, como a utilização dos filtros somente com areia e brita, ou então areia e brita mais papel filtro entre camadas, não são suficientes para que possam ser alcançados os parâmetros desejados, embora se perceba que estes processos auxiliam na redução dos valores destes parâmetros.

- Método 1 - Água bruta sem qualquer tratamento (amostra sem tratamento);

- Método 2 - Água de lavagem utilizando uma solução de ácido acético 0,01%;

- Método 3 - Água de lavagem utilizando uma solução de ácido acético 0,01% juntamente

com uma filtração em filtro de britas e areia;

- Método 4 - Água de lavagem utilizando uma solução de ácido acético 0,01% juntamente com uma filtração em filtro de britas e areia, com uma membrana filtrante entre camadas;

- Método 5 - Água de lavagem após *Jar Test* fazendo-se uso do sulfato ferroso;

- Método 6 - Água de lavagem após *Jar Test* fazendo-se uso do sulfato de alumínio;

Através dos testes realizados, pôde-se perceber que existem meios executáveis de se tratar um resíduo com alta carga poluidora como este. Também, não menos importante, revela-se o fato de este último processo, tratamento químico com agentes floculantes, ser também economicamente viável, ou seja, para uma

indústria de porte médio com produção diária de biodiesel de 100.000L, o custo do tratamento da água de lavagem não chega a 0,7% do faturamento anual da empresa. Isso significa, ainda, ser algo relativamente barato tendo em vista que o não-tratamento deste efluente e seu respectivo descarte poderá gerar uma multa do órgão ambiental de cerca de quatro vezes o valor gasto anualmente se fosse tratado. Então, além da questão da Legislação, financeira e ecológica, é vantajoso executar esse tratamento, podendo a empresa conseguir benefícios fiscais e em termos de organização (certificações ISO) tornando-se modelo de gestão ambiental.

AGRADECIMENTOS

Laboratório de Processos Ambientais (LAPA) da PUCRS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <http://www.tecbio.com.br/bdhistoria.htm> ,

acessado em novembro de 2006.

2. <http://www.coppe.ufrj.br/> , acessado em novembro de 2006.
3. DIEGUEZ, F.; AFFINI, M. **Petróleo verde**. Super Interessante. V.5, n.12, p.51-54, dez, 1991.
4. <http://noticias.uol.com.br/economia/ultnot/valor/2006/09/12/ult1913u56993.jhtm>, acessado em outubro de 2006
5. Gelbard, G., Bre's., O., Vielfaure-Joly, F. J. Am. Oil. Chem. Soc. 72 (1995).
6. Haas, M.J., Bloomer, S., Scott, K., 2000. **Simple, high-efficiency shynthesis of fatty acid methyl esters from soapstock**. J. Am. Oil Chem. Soc. 77 (4), 373–379.
7. Boccoardo, R.C.; Panorama Atual do Biodiesel. Programa Brasileiro de Formação em Motores e Combustíveis, PUC-PR, CEFET-PR, UFPR, UFSC, 2004.
8. De Boni, L.A.B., Goldani, E. **Economia de água na produção de biodiesel**. Prêmio ANA, 2006.

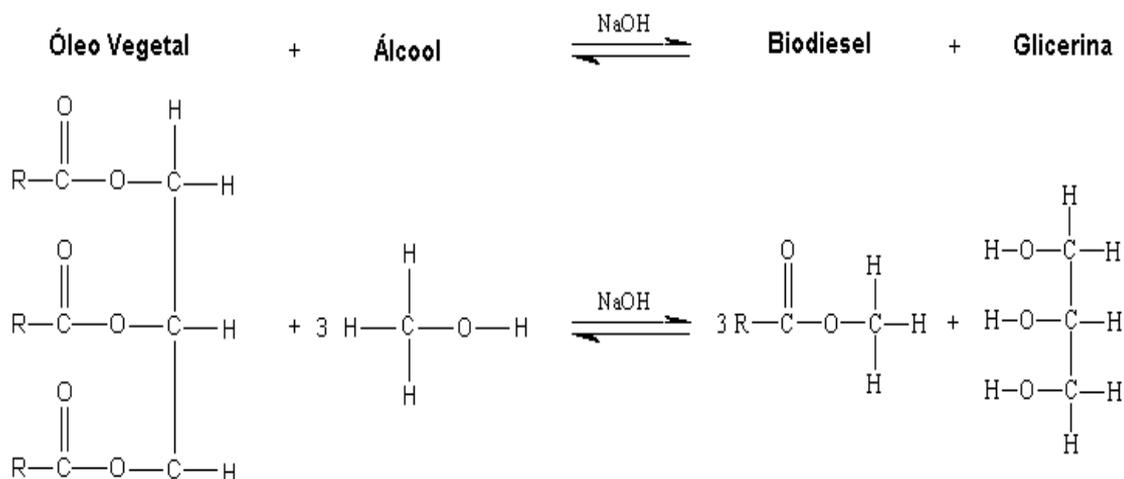


Figura 1 – Reação de transesterificação.

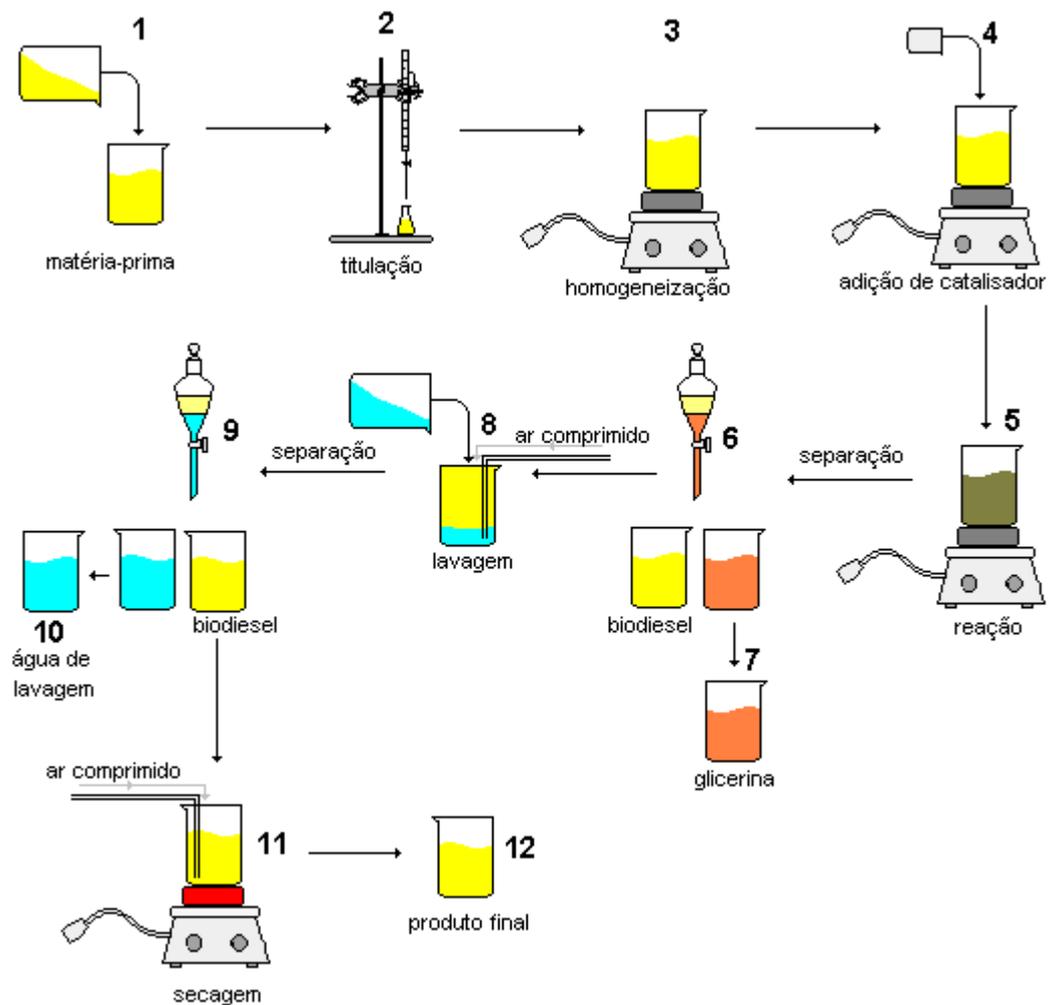


Figura 2 - Organograma de produção via processo tradicional (rota alcalina)

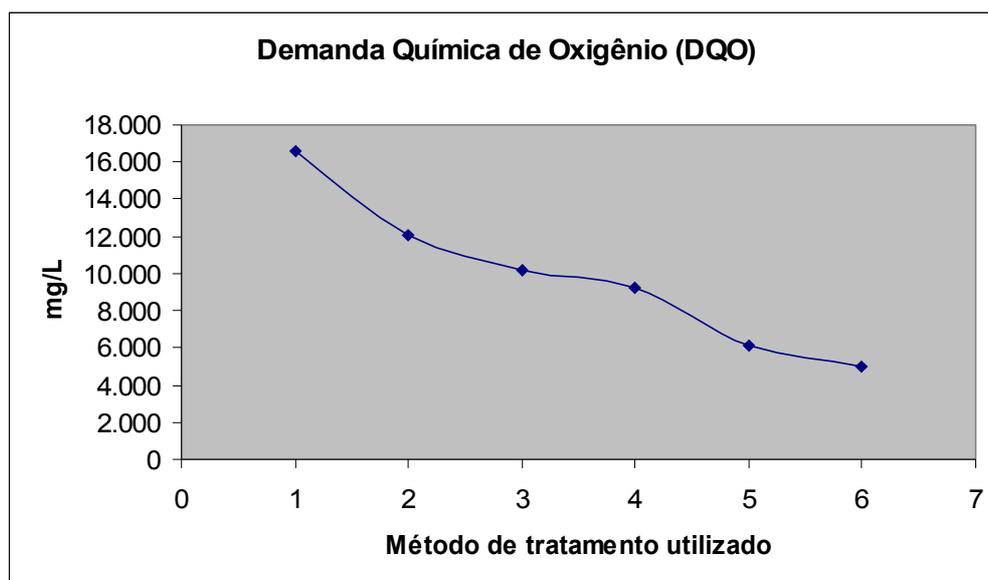


Figura 3 - Variação da Demanda Química de Oxigênio em função do tratamento empregado.

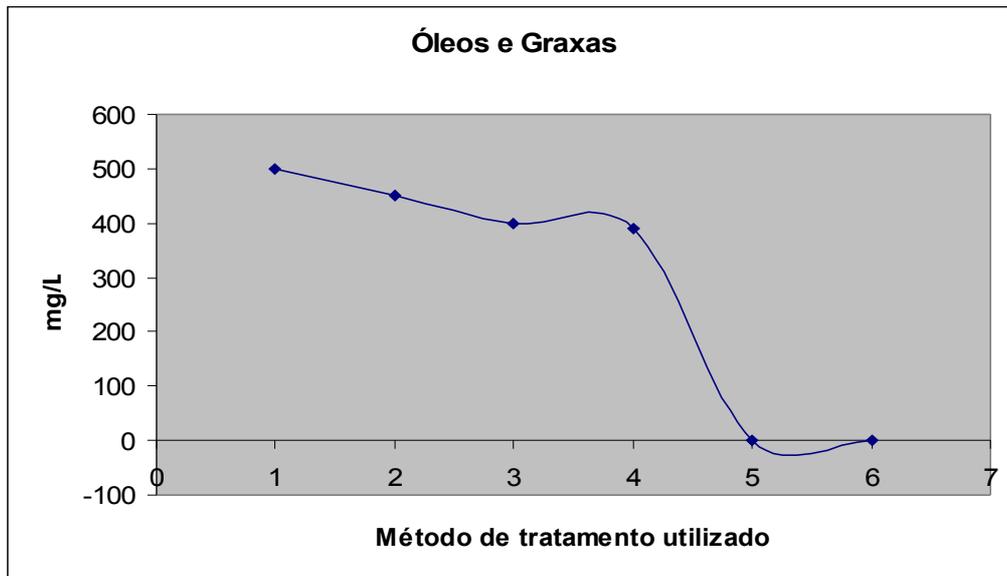


Figura 4 - Variação de Óleos e Graxas em função do tratamento empregado.

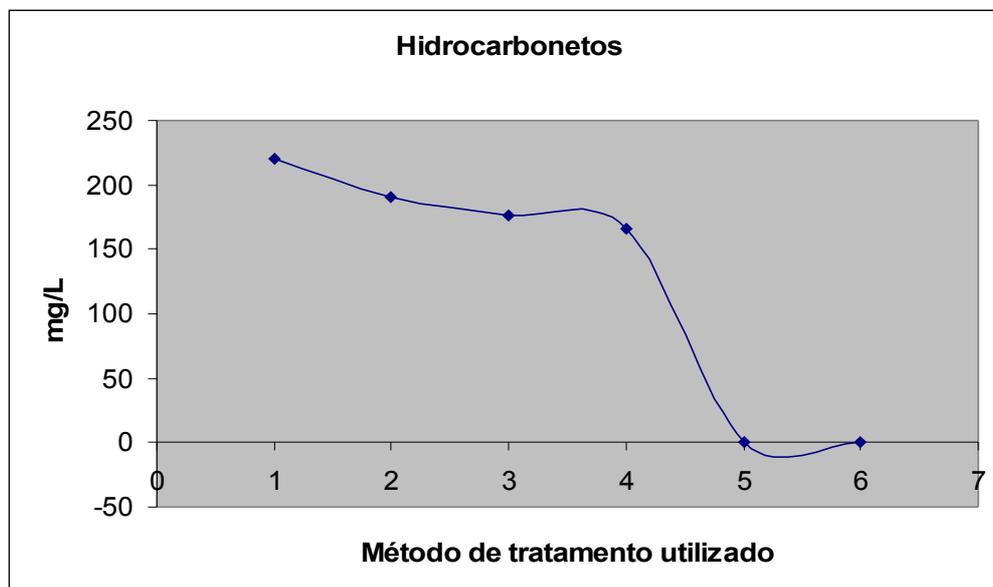


Figura 5 - Variação de Hidrocarbonetos em função do tratamento empregado.

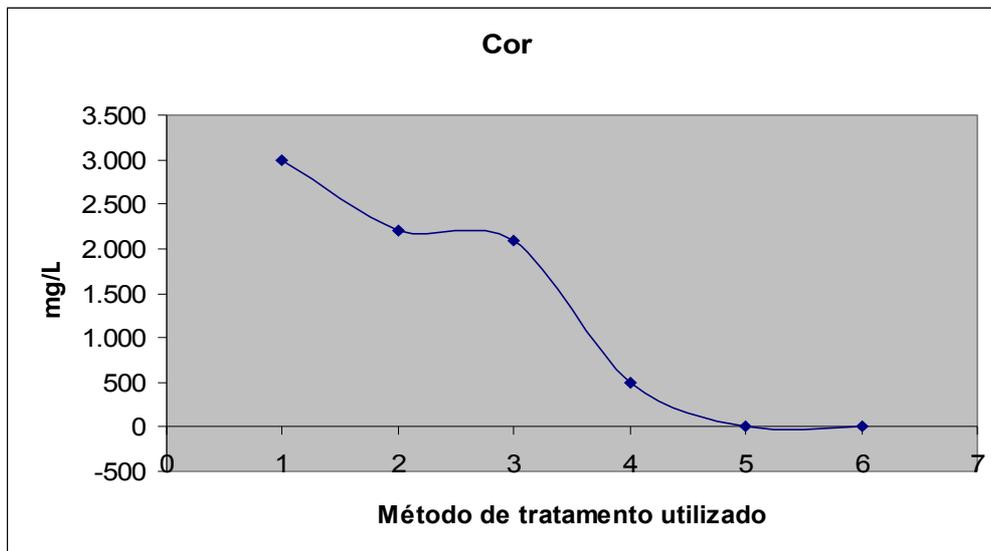


Figura 6 - Variação da Cor em função do tratamento empregado.

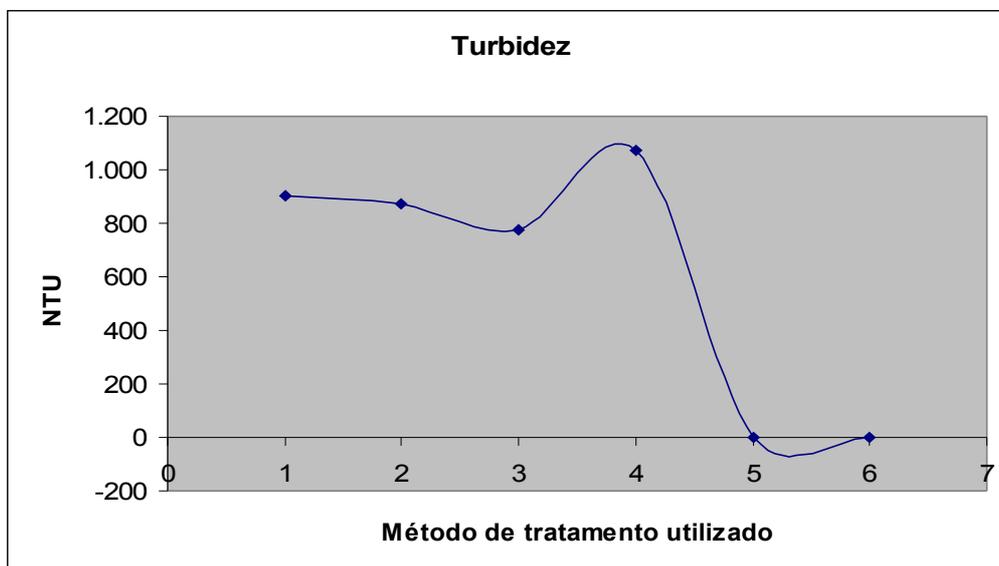


Figura 7 - Variação da turbidez em função do tratamento empregado.

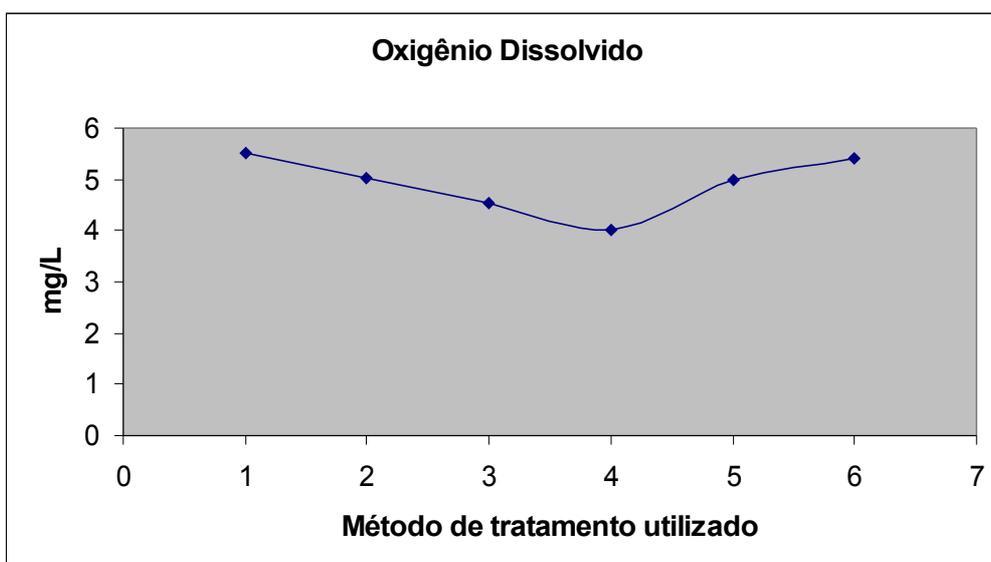


Figura 8 - Variação do Oxigênio Dissolvido em função do tratamento empregado.