

ENGENHARIA DE
PRODUÇÃO



1ª EDIÇÃO



AS TECNOLOGIAS E PROCESSOS DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL

Organização
Bruno Dorneles de Castro
Rômulo Maziero



SYNAPSE

Editora

Compartilhando conhecimento



ENGENHARIA DE
PRODUÇÃO



1ª EDIÇÃO



AS TECNOLOGIAS E PROCESSOS DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL

Organização
Bruno Dorneles de Castro
Rômulo Maziero



Compartilhando conhecimento



As tecnologias e processos de Produção Industrial

Editor Chefe

Dr Washington Moreira Cavalcanti

Organizadores

Bruno Dorneles de Castro

Rômulo Maziero

Conselho Editorial

Dr. Lais Brito Cangussu

Dr. Rômulo Maziero

Msc Jorge dos Santos Mariano

Dr Jean Canestri

Msc Daniela Aparecida de Faria

Dr Paulo Henrique Nogueira da Fonseca

Dr Marcos Pereira dos Santos

Msc Edgard Gonçalves da Costa

Projeto Gráfico e Diagramação

Departamento de arte Synapse Editora

Edição de Arte

Maria Aparecida Fernandes

Revisão

Os Autores

2023 by Synapse Editora

Copyright © Synapse Editora

Copyright do Texto © 2023 Os autores

Copyright da Edição © 2023 Synapse Editora

Direitos para esta edição cedidos à

Synapse Editora pelos autores.

Todo o texto bem como seus elementos, metodologia, dados apurados e a correção são de inteira responsabilidade dos autores. Estes textos não representam de forma alusiva ou efetiva a posição oficial da Synapse Editora.

A Synapse Editora não se responsabiliza por eventuais mudanças ocorridas nos endereços convencionais ou eletrônicos citados nesta obra.

Os livros editados pela Synapse Editora, por serem de acesso livre, *Open Access*, é autorizado o download da obra, bem como o seu compartilhamento, respeitando que sejam referenciados os créditos autorais. Não é permitido que a obra seja alterada de nenhuma forma ou usada para fins comerciais.

O Conselho Editorial e pareceristas convidados analisaram previamente todos os manuscritos que foram submetidos à avaliação pelos autores, tendo sido aprovados para a publicação.



Compartilhando conhecimento

2023

C355a Castro, Bruno Dorneles de; Maziero Rômulo

As tecnologias e processos de Produção Industrial
Organizadores: Bruno Dorneles de Castro e Rômulo Maziero
Belo Horizonte, MG: Synapse Editora, 2023, 200 p.

Formato: PDF
Modo de acesso: World Wide Web.
Inclui bibliografia

ISBN: 978-65-88890-29-5
DOI: doi.org/10.36599/editpa-atppin

1. Produção Industrial, 2. Engenharia de Produção, 3. Gestão da Produção
I. As tecnologias e processos de Produção Industrial
II. Organizadores: Bruno Dorneles de Castro e Rômulo Maziero

CDD: 658.5 - 8
CDU: 62 - 621.1

SYNAPSE EDITORA

Belo Horizonte – Minas Gerais

CNPJ: 20.874.438/0001-06

Tel: + 55 31 98264-1586

www.editorasynapse.org

editorasynapse@gmail.com



Compartilhando conhecimento

2023

Apresentação

Caro leitor, este livro é fruto de estudos e revisões atuais sobre novas tecnologias e processos de produção industrial.

Esta obra tem por objetivo enriquecer a base de pesquisas sobre o tema apresentado; além de trazer discussões no meio acadêmico e a manufatura de novos produtos.

Uma excelente leitura!

Bruno Dorneles de Castro
Rômulo Maziero



Compartilhando conhecimento

2023

Sumário

CAPÍTULO 1	11
O MERCADO DE TRABALHO FRENTE A 4ª REVOLUÇÃO INDUSTRIAL: O CASO DE UMA EMPRESA DE TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO EM MINAS GERAIS	
Mírian Assumpção e Lima Maximéia Iria Batista Luciano Batista de Oliveira	
DOI: doi.org/10.36599/editpa-atppin.001	
CAPÍTULO 2	11
EFFECT OF DIFFERENT SOLVENTS AND EXTRACTION SYSTEMS ON PHENOLIC COMPOUNDS AND ANTIOXIDANT CAPACITY OF GRUMIXAMA (<i>Eugenia brasiliensis</i> Lamarck) FRUIT	
Priscila Nehring Siluana Katia Tischer Seraglio Mayara Schulz Fabiana Della Betta Luciano Valdemiro Gonzaga Ana Carolina Oliveira Costa Mayara Schulz	
DOI: doi.org/10.36599/editpa-atppin.002	
CAPÍTULO 3	25
CAROTENOIDES: UMA PROSPECÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA SOBRE FORMAS DE EXTRAÇÃO E SUAS APLICAÇÕES	
Jaqueline Ferreira Silva Bruno Henrique Figueiredo Saqueti Carmen Torres Guedes Denise Alves de Oliveira Eloize Silva Alves Jéssica de Souza Alves Friedrichsen Marina Melliny Guimarães de Freitas Pauline Godoi Silva Mônica Regina da Silva Scapim Grasiele Scaramal Madrona	
DOI: doi.org/10.36599/editpa-atppin.003	
CAPÍTULO 4	39
PRODUÇÃO DE BIOPRODUTOS POR MEIO DA PIRÓLISE RÁPIDA DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA – DESAFIOS E OPORTUNIDADES	
Marcelo Moreira da Costa Grazieli Viana Tuler Lorhan Lima Leal Kamila Demarques França Caroline Siconha Souza Pereira Larissa Soares Silva Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho	
DOI: doi.org/10.36599/editpa-atppin.004	

CAPÍTULO 5	111
PRODUÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS A BASE DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS: INOVAÇÕES RECENTES, TÉCNICAS E POTENCIAIS APLICAÇÕES	
Washington Moreira Cavalcanti Maria Aparecida Fernandes	
DOI: doi.org/10.36599/editpa-atppin.005	
CAPÍTULO 6	135
UTILIZAÇÃO DE TRATAMENTOS QUÍMICOS EM COMPÓSITOS POLIETILENO/SISAL E A INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	
Bruno Dorneles de Castro Rômulo Maziero Juan Carlos Campos Rubio	
DOI: doi.org/10.36599/editpa-atppin.006	
CAPÍTULO 7	147
APROVEITAMENTO DE CASCA DE OVO NA PREPARAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS	
Rômulo Maziero Bruno Dorneles de Castro Juan Carlos Campos Rubio	
DOI: doi.org/10.36599/editpa-atppin.007	
CAPÍTULO 8	159
PRODUZINDO LADRILHOS HIDRÁULICOS: CONEXÕES E EXPERIMENTAÇÕES EM PERNAMBUCO E NA BAHIA	
Camila Brito Vasconcelos Maria das Graças Rodrigues Silva	
DOI: doi.org/10.36599/editpa-atppin.008	
CAPÍTULO 9	169
ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS TÉCNICAS DE SUBTRAÇÃO ESPECTRAL DE MAGNITUDE E POTÊNCIA APLICADO NA REDUÇÃO DE RUÍDO ADITIVO EM SINAIS DE VOZ	
Leandro Aureliano da Silva Rodrigo Pinto Lemos Roberto Duarte Campos Antonio Carlos Lemos Júnior Cleiton Silvano Goulart	
DOI: doi.org/10.36599/editpa-atppin.009	
CAPÍTULO 10	183
PRODUÇÃO DE FARINHAS RICAS EM FIBRAS DE POLPA E RESÍDUOS DE FRUTOS DO GÊNERO SPONDIAS E CARACTERIZAÇÃO DA SUA FRAÇÃO INDIGERÍVEL	
Lais Brito Cangussu Leandro Soares de Oliveira	
DOI: doi.org/10.36599/editpa-atppin.010	

O MERCADO DE TRABALHO FRENTE A 4ª REVOLUÇÃO INDUSTRIAL: O CASO DE UMA EMPRESA DE TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO EM MINAS GERAIS

RESUMO

As transformações do trabalho na era moderna foram marcadas pelo emprego da ciência e da tecnologia à produção. De mudanças lineares havidas desde o séc. XVIII, tem-se experimentado atualmente uma disruptura exponencial introduzida pelas tecnologias digitais. O objetivo deste artigo é explicar, a partir da percepção dos colaboradores da Microcity, a relação do mercado de trabalho frente à 4ª Revolução Industrial. Para isso, realizou-se um estudo de caso qualitativo interpretativista empregando entrevistas não estruturadas e um questionário. Os resultados corroboram o que havia sido levantado na literatura: será necessária uma formação multidisciplinar e uma qualificação profissional para fazer frente às novas funções que estão surgindo; haverá redução dos postos de trabalho e para que não haja uma desmedida exclusão social será necessário um esforço conjunto dos trabalhadores, do governo e do mercado.

Palavras-chave:

Indústria 4.0; Mercado de Trabalho; Revolução Industrial; Transformações digitais.

ABSTRACT

The transformations of work in the modern era were marked by the use of science and technology in production. Of linear changes that took place since the 20th century. XVIII, there is currently an exponential disruption introduced by digital technologies. The purpose of this article is to explain, from the perspective of Microcity employees, the relationship of the labor market with the 4th Industrial Revolution. For this, an interpretive qualitative case study was carried out using unstructured interviews and a questionnaire. The results corroborate what had been raised in the literature: multidisciplinary training and professional qualification will be necessary to face the new functions that are emerging; there will be a reduction in jobs and so that there is no disproportionate social exclusion, a joint effort by workers, the government and the market will be necessary.

Keywords:

Industry 4.0; Job market; Industrial Revolution; digital transformations.

Mírian Assumpção e Lima

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP
mirian@ufop.edu.br

Maximéia Iria Batista

Voke Tech
maximeia@hotmail.com

Luciano Batista de Oliveira

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP
luciano.oliveira@ufop.edu.br

INTRODUÇÃO

A relação entre o homem e o trabalho sempre foi uma questão filosófica e ainda não resolvida. Essa reflexão vem sendo feita em diversos campos do conhecimento: administração, direito, economia, ciência política, sociologia, psicologia, dentre outros. É possível identificar, pelo menos, duas direções em que essas discussões ocorrem. Na primeira, situam-se aqueles para os quais o trabalho está no centro da relação homem-natureza (SANTOS et al., 2016). A natureza, antes um meio de subsistência do homem, passa a integrar o conjunto dos meios de produção. A questão do trabalho enquanto uma obra e do trabalho enquanto uma projeção é o que separa o homem de outros animais. É a capacidade que o ser humano tem de pensar em algo, visualizar e concretizar esse projeto, em parte ou no todo, mesmo antes de sua realização e conclusão. Diferente, por exemplo, da abelha na construção de uma colmeia. A abelha não tem uma visão do produto final. Ela trabalha na fabricação de alguma coisa, mas não consegue ter a visão de partes ou da colmeia inteira (SANTOS et al., 2016). Na segunda, em uma direção mais antropológica e decolonialista, encontram-se os que veem o homem como parte integrada na natureza (TAVARES, 2009).

Pensando no trabalho enquanto uma categoria inerente ao homem, tal como proposto na primeira direção descrita anteriormente, o trabalho é visto como a transformação da natureza e como algo que vai realizar obras, que vai melhorar a sobrevivência e a convivência. Nessa ótica, o trabalho pode ser entendido como um produto, uma mercadoria, que se oferece àqueles que necessitam desse artigo. Citando Marx, Santos et al. (2016, p.7) afirmam que “o trabalho é a mediação entre o homem e a natureza. Pelo trabalho, o homem transforma a si mesmo e a natureza”.

Essa transformação da natureza pelo homem pode ser verificada na evolução do trabalho ao longo da história, especialmente no desenvolver de mecanismos que puderam facilitar e incrementar a produção. As revoluções havidas desde o séc. XVIII retratam como a descoberta do carvão enquanto fonte energética, passando pela eletricidade e a informatização, possibilitou que no séc. XXI houvesse uma progressiva união de tecnologias físicas, digitais e biológicas. Essa última revolução, denominada 4ª revolução industrial (SCHWAB, 2019), tornou possível o que os alemães denominaram de Indústria 4.0, impulsionada por fenômenos como a computação em nuvem, Big Data e Internet das Coisas (IoT), que viabilizaram a integração da tecnologia da informação aos meios de produção. Neste artigo, a despeito de alguns autores (HERMANN et al., 2016) tratarem como sinônimos 4ª Revolução Industrial e Indústria 4.0, considera-se que a Indústria 4.0 esteja inserida na 4ª Revolução Industrial como proposto por Schwab (2019).

Não obstante, no início, o trabalho mediou a relação homem-natureza e, as tecnologias permitiram aumento da eficiência da produção, que resultou em uma superacumulação de mercadorias. Na condição de produto, de maneira análoga às mercadorias produzidas, muitos trabalhos começaram a não ser necessários gerando um problema: se se produz mais do que se precisa, como se tem a realização do valor, uma vez que mercadoria só se transforma quando passa pelo sistema de troca e vira dinheiro. Não alcançando este ponto de se realizar como valor, instaura-se uma crise ligada à produção que está ligada ao trabalho.

Para superar esta crise, o sistema tem transposto parte da forma de realização do valor das mercadorias produzidas pelo trabalho para ficcionalização do capital no mercado financeiro. Ou seja, não se conseguindo realizar valor a partir da troca, gera-se valor a partir da projeção fictícia dessas mercadorias. Assim, uma empresa passa a gerar mais valor pela especulação dentro do mercado, do que necessariamente pela produção.

Diante deste cenário, o trabalhador deve estar preparado para se adaptar às transformações e desaparecimento de postos de trabalho, além da geração de lucros, produtividade e inovação. Uma das questões que se coloca neste contexto é o mercado de trabalho dentro desta 4ª Revolução Industrial e, especificamente, da Indústria 4.0. Para Schwab (2019), a compreensão sobre as mudanças em curso é baixa quando confrontada com as respostas necessárias à adequação dos sistemas econômicos, sociais e políticos. A preocupação é que um número elevado de pessoas e governos não estejam dando conta da velocidade e amplitude da 4ª revolução industrial e que o mercado de trabalho possa ser substancialmente impactado.

Nesta perspectiva, a questão problema que orientou este estudo foi: como os colaboradores de uma empresa mineira de tecnologia da informação (TI) percebem e se preparam para o mercado de trabalho frente à 4ª Revolução Industrial? Para isso, realizou-se um estudo de caso qualitativo interpretativista (STAKE, 2005; CRESWELL, 2014), pressupondo que os efeitos relacionados ao mercado de trabalho *versus* a 4ª revolução industrial são mais perceptíveis para as pessoas que trabalham no segmento de TI.

Este estudo procurou contribuir com o campo de pesquisas em desenvolvimento que trata da 4ª Revolução Industrial e Indústria 4.0, seus conceitos e efeitos para o mercado de trabalho a partir da percepção de pessoas inseridas no mercado de trabalho de TI.

O artigo está estruturado em cinco itens, incluindo esta introdução. Na sequência será retratado o quadro teórico que aborda o trabalho, seus conceitos e sua evolução e, as revoluções industriais e a Indústria 4.0. No item 3 será apresentada a abordagem metodológica empregada para atingir o objetivo de pesquisa e logo depois, no item 4, a apresentação e análise dos dados e os resultados encontrados. As considerações finais, limitações do estudo e propostas para novas pesquisas serão apresentadas no item 5.

2. QUADRO TEÓRICO

2.1 O Trabalho: seus conceitos e sua evolução.

Em muitas línguas, a palavra trabalho tem mais de uma significação com grafias diferentes para expressar trabalho com conotação criativo/fazer e para expressar trabalho como esforço/castigo. Em português, ambas as significações estão presentes na palavra trabalho: tanto a de realizar uma obra que dê reconhecimento social quanto a de esforço rotineiro e repetitivo. Igualmente, a ideia de preocupações, desgostos e aflições (ALBORNOZ, 2017).

A palavra trabalho pode ser empregada em três sentidos: i) atividade humana, animal ou mecânica; ii) produto de uma atividade; e/ou, iii) tarefa ou objetivo imaginado. “De todos os modos, os estudiosos supõem que a história da palavra trabalho se refere à passagem pré-histórica da cultura da caça e pesca para a cultura agrária baseada na criação de animais e no plantio” (ALBORNOZ, 2017, p.16).

Nessa perspectiva, pode-se analisar a evolução do trabalho partindo do estágio inicial em uma economia isolada e extrativista, como um esforço complementar ao trabalho da natureza, até os dias atuais em que a natureza tem sido moldada pelo trabalho. Essa tem sido uma das principais distinções da era moderna das anteriores: a aplicação da ciência à produção (ALBORNOZ, 2017). Aliada à expansão capitalista decorrente da colonização de novos mundos pelos europeus, o emprego da ciência/tecnologia à produção deu início a chamada Revolução Industrial (MACHADO, 2005; SANTOS et al., 2016; ALBORNOZ, 2017).

Desde o início da era moderna, quatro estágios de desenvolvimento da tecnologia podem ser identificados a partir do emprego da tecnologia à produção. No primeiro estágio, no século XVIII, há a substituição do trabalho rudimentar pela máquina a vapor. A eletricidade, no século XIX, marca o segundo estágio (ALBORNOZ, 2017). No terceiro estágio, no século XX, tem-se a automação e no quarto estágio, no século XXI, o desenvolvimento exponencial da tecnologia de dados, interconectando o mundo e gerando novas tecnologias cada vez mais qualificadas (SCHWAB, 2019).

Entretanto, segundo Albornoz (2017) há um paradoxo entre a expectativa da redução do trabalho, pelo menos do trabalho enquanto um esforço/castigo, em consequência da evolução da tecnologia. “(...) as imensas possibilidades de um magnífico progresso de conhecimento, fruto de muito trabalho humano, vão se frustrar em uma tecnologia destrutiva da natureza e distanciada da felicidade dos homens” (ALBORNOZ, 2017, p.19). Para a autora, a própria condição humana estaria se transformando por meio dos processos de trabalho.

Na trilha dessas transformações, diversos pesquisadores chegam a anunciar o fim do trabalho (OFFE), ou do emprego (RIFKIM), ou o surgimento do trabalho autônomo e do tempo livre em lugar daquele feito para outrem (GORZ), ou o surgimento de um trabalho tido como "imaterial" (NEGRI), entre tantas novas ordens. Nesse sentido, as transformações no mundo do trabalho têm sido objeto de reflexão de diversas disciplinas acadêmicas: economia, sociologia, antropologia, psicologia, administração, dentre outras.

As mudanças no mundo do trabalho, resultantes de inovações tecnológicas, gerenciais e institucionais, bem como o aumento do não trabalho/desemprego e seus efeitos danosos, são preocupações disseminadas entre pesquisadores, trabalhadores e suas organizações, pois dentre os processos de trabalho introduzidos pelas novas tecnologias têm ocorrido a precarização que atinge os indivíduos em seu espaço profissional com reflexos sentidos nas demais esferas do seu cotidiano, notadamente na esfera familiar (LIMA, 2014).

A implantação (e manipulação) de práticas inovadoras de organização da produção industrial tem sido associada à intensificação do controle, da vigilância e da exploração do trabalho, sucedidos estes pelo enfraquecimento da ação sindical, fenômeno por sua vez acompanhado da sistemática ameaça aos direitos e às conquistas dos trabalhadores, preocupações frequentemente presentes nesse debate (Lima, 2014, p.457).

Para Schwab (2019), a imensa incerteza que cerca o desenvolvimento e a adoção de tecnologias emergentes reflete o desconhecimento sobre os desdobramentos gerados pela 4ª revolução industrial. A compreensão compartilhada entre governos, empresas, universidades e sociedade civil é fundamental para fazer frente a mudanças tão profundas que tornam este momento potencialmente promissor ou perigoso.

É nesse sentido, que se tem procurado entender quais repercussões a 4ª revolução industrial trará para o trabalho, uma vez que toda disruptura gera impactos e um dos principais deles está no mercado de trabalho. De acordo com a pesquisa “O futuro do trabalho”, divulgada no Fórum Econômico Mundial de Davos, em 2016, haverá uma drástica redução de 7,1 milhões de postos de trabalho no mundo nos próximos cinco anos. Outra informação dessa pesquisa é de que 65% das crianças que hoje entram nas escolas já irão trabalhar em funções que atualmente não existem (SCHWAB, 2019).

Assim, será necessária uma formação multidisciplinar, que ajude os trabalhadores a compreender e trabalhar com tecnologias diversas. Além de boa qualificação e ser especialista em alguma área, será fundamental ter conhecimento sobre outros setores e transitar bem entre esses (SANTOS et al., 2016; SCHWAB, 2019). Os trabalhadores com menos qualificação estarão em situação de maior vulnerabilidade e em sério risco de exclusão social se não houver também mudanças no sistema econômico global (SANTOS et al., 2016). Este cenário pode ser observado nas revoluções industriais anteriores, como será descrito no subitem a seguir.

2.2. As Revoluções Industriais e a Indústria 4.0

Falar em revoluções é tratar de consideráveis transformações na ruptura do que havia antes. As transformações do trabalho na idade contemporânea têm seu primeiro impacto significativo nos séculos XVIII e XIX na Inglaterra, com a *primeira revolução industrial* que substituiu o trabalho rudimentar pelo uso de máquinas (MACHADO, 2005). Nesta fase, o ferro, o carvão, o tear mecânico, a máquina a vapor e o telégrafo eram os principais recursos materiais utilizados e modificaram todo o cenário vivido à época. A transição do feudalismo para o capitalismo trouxe as primeiras indústrias têxteis, o aumento da produtividade e da lucratividade.

A *segunda revolução industrial* começou em meados do século XIX e além da Inglaterra também os Estados Unidos da América, a Alemanha, o Japão, a França, dentre outros países da Europa passaram por significativas transformações. Essa segunda fase foi marcada pelos avanços técnicos e científicos e o surgimento das indústrias elétrica, química, metalúrgica, farmacêutica, de transportes e relevantes investimentos em pesquisas. Enquanto a *primeira revolução* foi marcada pelo desenvolvimento da indústria têxtil, a *segunda* tem como principal característica o aprimoramento das máquinas. O uso do petróleo como fonte de energia e a troca do ferro pelo aço, contribuíram substancialmente para notáveis mudanças (NEVES; SOUSA, s/d).

A primeira guerra e conseqüentemente a segunda guerra mundial, do mesmo modo que a disputa por novos mercados e fontes de matéria-prima, deram início a *terceira revolução industrial*, considerada uma revolução tecno científica. Os avanços nas tecnologias de informação e comunicação, a introdução da biotecnologia, a evolução na eletrônica e nos transportes modificaram não apenas a produção, mas as relações sociais e o espaço urbano (NEVES; SOUSA, s/d).

Na *terceira revolução industrial*, tem início a expansão das empresas globais, “as multinacionais”, que se instalam onde há melhores condições, sejam elas isenções tributárias, novos mercados consumidores, isenção de tarifas alfandegárias, menores custos de mão de obra e de matérias primas (PENA, s/d). Nessa nova globalização, a internet possibilitou alterações profundas nas comunicações e na troca de informações, como espinha dorsal de um mundo conectado em tempo real reduzindo as distâncias geográficas entre as pessoas e as organizações (RIBEIRO; POESCHL, 2013).

A tecnologia de ponta possibilitou a criação de novos, menores e mais eficientes computadores e softwares associados ao desenvolvimento da internet. Em razão da velocidade, amplitude e profundidade e impacto sistêmico, Schwab (2019) considera que está ocorrendo a *4ª revolução industrial* e não apenas uma nova fase da *terceira revolução*. Para o autor, diferente das revoluções anteriores as mudanças têm ocorrido em ritmo exponencial e não linear, em razão da interconectividade mundial e pelo fato das novas tecnologias gerarem outras cada vez mais qualificadas.

A revolução digital tem transformado não só as relações econômicas, mas a sociedade e seu modo de vida e trabalho. Isso não significa que esta revolução esteja ocorrendo de forma igualitária pelo mundo. Para se ter uma ideia, pelo menos 17% da população mundial ainda não tem acesso à eletricidade. Ou seja, ainda não chegaram à segunda revolução industrial. Em igual direção, metade da população mundial residente nos países em desenvolvimento não tem acesso à internet, o que significa dizer que metade do mundo ainda não adentrou à terceira revolução (SCHWAB, 2019).

Em direção oposta, na Alemanha, na esteira de transformações que busquem melhorar a cadeia de valor dos produtos, foco em todos os fluxos de produção digitáveis, explorar a alta tecnologia com fábricas inteligentes, com o uso de sistemas cibernéticos e produção de produtos individualizados, surge a Indústria 4.0. Resultado de uma parceria entre indústria e ciência, a Indústria 4.0 representa a estratégia alemã para explorar o avançado potencial econômico e de inovação resultante do impacto das tecnologias de informação e comunicação na indústria (NETO et al., 2018).

A ideia inicial na Indústria 4.0 era otimizar a produção para atender um público cada vez mais exigente, que vê na customização um dos relevantes diferenciais na escolha de um produto. Assim, da produção em massa evolui-se para customização em massa, representada pela produção de bens ou serviços para atender desejos específicos e individuais a valores próximos dos custos de produção em massa (COELHO, 2016). Para Hermann et al. (2016, p.3933), a Industrie 4.0:

é um termo coletivo para tecnologias e conceitos de organização da cadeia de valor. Dentro das Fábricas Inteligentes estruturadas modulares da Indústria 4.0, o CPS monitora processos físicos, cria uma cópia virtual do mundo físico e toma decisões descentralizadas. Sobre a IoT, o CPS se comunica e coopera entre si e com os humanos em tempo real. Através da IoS, serviços internos e interorganizacionais são oferecidos e utilizados pelos participantes da cadeia de valor.

Entre estes dois polos mundiais, populações sem acesso à eletricidade e uma Indústria 4.0 que utiliza sistemas cibernéticos e fabrica produtos individualizados, estão os trabalhadores de países que estão vivendo a terceira revolução, mas não

percebem, na sua inteireza, a dimensão e a profundidade da disrupção trazida pela 4ª revolução. “Hoje, é possível criar uma unidade de riqueza com muito menos trabalhadores, em comparação há 10 ou 15 anos, porque os custos marginais das empresas digitais tendem a zero” (SCHWAB, 2019, p.33). É fato que essas transformações terão impacto no emprego e na produção de conhecimento e, conseqüentemente, no mercado de trabalho.

3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

A opção por uma determinada metodologia está atrelada à questão de pesquisa. Neste artigo, questionou-se como os colaboradores de uma empresa mineira de tecnologia da informação (TI) percebem e se preparam para o mercado de trabalho frente à 4ª Revolução Industrial?. Assim, metodologicamente buscou-se identificar uma estratégia que permitisse entender um fenômeno segundo a perspectiva dos envolvidos. Para Creswell (2014), a pesquisa qualitativa interpretativista atende essa função. O estudo de caso é um método bastante empregado e reconhecido na administração para investigar fenômenos sociais atuais (Stake, 2005; Creswell, 2014), incluindo os tecnológicos.

Ter optado por uma pesquisa qualitativa interpretativista por meio de um estudo de caso viabilizou a conexão entre as fases da pesquisa: 1) revisão narrativa de literatura que trata das revoluções industriais, da Indústria 4.0 e do mercado de trabalho; 2) a definição da questão de pesquisa; 3) o estabelecimento do referencial teórico; 4) a definição dos instrumentos de coleta e do método de análise dos dados.

A escolha do caso estudado se deu em razão da facilidade de acesso aos dados, uma vez que uma das autoras desta investigação trabalha há quinze anos na empresa pesquisada. Atualmente, a empresa conta com aproximadamente 350 colaboradores. Para ser inserido na amostra desta pesquisa, considerou-se que o(a) participante devesse estar envolvido(a) diretamente com as Tecnologias da Informação e o processo de evolução no mercado de trabalho dessas TI. Para coleta dos dados optou-se por empregar um roteiro de entrevista não estruturada e um questionário. Ambos os instrumentos de coleta de dados foram elaborados a partir das percepções sobre o mercado de trabalho frente à 4ª Revolução Industrial destacadas na revisão narrativa de literatura, descritos no Quadro 1.

PERCEPÇÕES	AUTORES
Redução dos postos de trabalho/desemprego	LIMA, 2014; SCHWAB, 2019 ; ALBORNOZ, 2017.
Necessidade de formação multidisciplinar	SCHWAB, 2019 ; SANTOS et al ., 2016
Necessidade de qualificação profissional permanente	SCHWAB, 2019 ; SANTOS et al ., 2016
Extinção de funções	SCHWAB, 2019 ; SANTOS et al ., 2016
Surgimento de novas funções	SCHWAB, 2019 ; SANTOS et al ., 2016
Exclusão social	SANTOS et al ., 2016; LIMA, 2014
Necessidade de esforço conjunto governo, empresas e trabalhadores para superar pontos negativos	SCHWAB, 2019

Quadro 1: Percepções sobre o mercado de trabalho identificadas na literatura
Fonte: Elaborado pelas autoras

O questionário foi elaborado no Google Docs e enviado para os setores Business Operation (BOP) e Gerência de Serviços Internos (GSI), sendo explicada a finalidade da pesquisa, no e-mail no qual se encaminhou o questionário. Para o BOP foram enviados 12 questionários com retorno de 5 questionários respondidos e para o GSI, 7 questionários com retorno de 5 respondidos. Também os gerentes de Produtos e de Projetos responderam ao questionário, totalizando 12 questionários respondidos.

As entrevistas não estruturadas foram realizadas com o Gerente de TI e Líder de Inovações da Empresa e com o Gerente de Produtos, que estão na empresa há mais de dez anos. Essas entrevistas duraram média de 40 minutos e foram gravadas com o consentimento dos participantes

Para análise dos dados, as entrevistas foram transcritas e os questionários tabulados. As respostas foram codificadas a partir das categorias estabelecidas e apresentadas anteriormente no Quadro 1 e estão descritos e analisados no item 4.

4. A PERCEPÇÃO DO MERCADO DE TRABALHO FRENTE À 4ª REVOLUÇÃO INDUSTRIAL

4.1 O caso de uma empresa de Tecnologia da Informação em Minas Gerais: a Microcity

A Microcity, empresa objeto deste estudo de caso, nasceu em 1984, época em que os computadores ganharam evidência nas organizações, contribuindo com a realização de diversas tarefas. Neste contexto a empresa atuava como prestadora de serviços de manutenção de equipamentos de computação e também como revendedora desses equipamentos.

Em 1988, a empresa muda o foco do negócio e passa a alugar computadores apostando numa nova visão de mercado. A proposta para as empresas foi que focassem em seus negócios e não despendessem esforços em questões de infraestrutura de informação que não era missão da empresa, deixando tais demandas para uma empresa com conhecimento TI. Nesse sentido, a Microcity se tornou uma das principais empresas de Outsourcing de TI do Brasil, destacando-se, inclusive, entre as grandes fornecedoras multinacionais.

Para se manter em destaque no mercado, a empresa sempre investiu em pessoas. Uma dessas iniciativas, ainda na década de 90, foi a busca de estagiários em escolas de renome. Alguns desses colaboradores ainda permanecem na empresa, como é o caso do atual Diretor de Operações. A valorização dos seus colaboradores é um dos pilares da empresa, que desde 1991, dividia parte dos lucros.

Em 2004, a empresa realizou uma pesquisa e verificou que apenas 8% dos seus colaboradores possuíam curso superior completo. A área de TI convive com mudanças significativas em curto espaço de tempo com grande velocidade,

amplitude e profundidade. Por isso, a qualificação e a atualização dos profissionais são diferenciais, não só para agregar valor ao negócio mas também para sobrevivência. Nessa ótica, a Microcity lançou, em 2005, um programa educacional que apoiava a inclusão dos seus funcionários em cursos de graduação, financiando de 30 a 40% do valor do curso. Do percentual de 8% em 2004, a empresa possui hoje 74% dos seus profissionais com formação superior, ampliando o programa educacional para apoio a cursos de pós-graduação.

O ritmo exponencial de crescimento das transformações tecnológicas fez com que a Microcity disponibilizasse uma plataforma de educação a distância com vídeos, notícias e cursos rápidos sobre as novas tecnologias empregadas na 4ª Revolução Industrial, desde 2017 como se pode ver na Tabela 1.

Tema Bytes do Conhecimento	Data de Lançamento	Visualizações	%
APIs	12/09/2017	222	63,43
Big Data	19/10/2017	195	55,71
BI – Business Intelligence	31/10/2017	239	68,29
Cloud Computing	14/11/2017	185	52,86
Machine Learning	30/11/2017	184	52,57
Internet das Coisas	11/12/2017	180	51,43
Data Mining	23/12/2017	166	47,43
Hiperconvergência	23/12/2017	164	46,86
Inteligência Artificial	23/12/2017	170	48,57
Sistemas Cognitivos	23/12/2017	190	54,29
Criptomoedas	23/02/2018	178	50,86
Realidade Aumentada	14/03/2018	190	54,29
Impressão 3D	28/03/2018	182	52,00
User Experience	04/05/2018	184	52,57
Fintechs	25/05/2018	167	47,71
GDPR - Regulamento Geral sobre a Proteção de Dados	14/06/2018	163	46,57
Loja Inteligente	23/07/2018	153	43,71
Digital Twins	22/08/2018	115	32,86

Tabela 1: Conteúdo disponibilizado para atualização em novas tecnologias
Fonte: Diretoria de Recursos Humanos da Microcity

A Microcity espera fazer frente ao impacto sistêmico que a 4ª Revolução Industrial tem imposto, “entregando soluções híbridas de infraestrutura de TI com informações inteligentes de negócios que contribuam para os resultados e o sucesso de seus clientes”.

4.2 A percepção dos colaboradores da Microcity sobre o mercado de trabalho frente a 4ª Revolução Industrial

Nesta pesquisa procurou-se identificar o perfil dos colaboradores participantes destacando os aspectos de idade e escolaridade, pois na literatura essas características são citadas como importantes para compreender e trabalhar com uma gama de tecnologias disponíveis pela 4ª Revolução Industrial, além de contribuírem para o processo de recolocação no mercado de trabalho (SANTOS et al., 2016; SCHWAB, 2019). Dentre os participantes, 42% estão na faixa etária entre 31 e 40 anos e 33% possuem acima de 40 anos. Apenas um colaborador está na faixa inferior a 25 anos. Também em relação a escolaridade, somente um dos participantes não possui formação superior, sendo que 75% possuem inclusive curso de especialização. A formação de 92% dos colaboradores é na área de Tecnologia de Informação. Apenas quatro participantes não vieram de setores governamentais e de prestação de serviços ligados à área de TI.

A capacitação é um ponto de destaque para os colaboradores. Foi possível verificar que nove dentre os doze participantes realizaram capacitações no último ano. Dentre os que realizaram capacitações, independente do período, 11 realizaram cursos na área de TI, o que retrata o esforço da Microcity nessa direção. Também constatou-se que os participantes conhecem ou trabalham com as tecnologias presentes na 4ª Revolução Industrial, conforme se observa no Gráfico 1. Somente as tecnologias de *Big Data Analytics* e 5G tiveram um respondente que desconhece essas tecnologias.

No quadro a seguir, assinalo o seu nível de conhecimento em relação à novas Tecnologias.

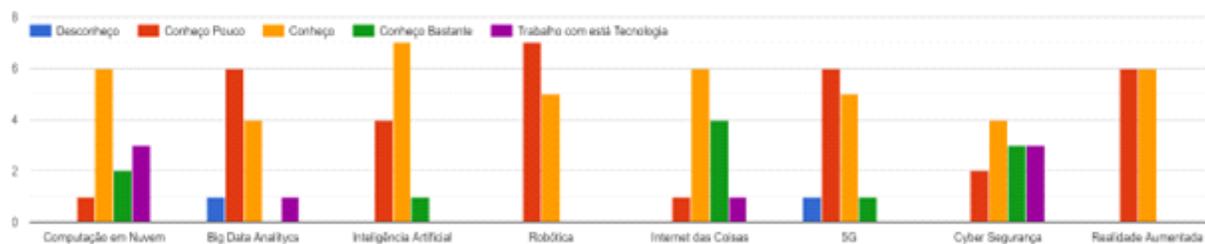


Gráfico 1: Nível de conhecimento em relação às novas tecnologias
Fonte: Dados da Pesquisa

Mesmo possuindo as características apontadas como importantes para lidar com as novas tecnologias e para o processo de recolocação no mercado de trabalho - idade, formação superior e qualificação profissional permanente (SCHWAB, 2019; SANTOS et al., 2016), os participantes, em sua totalidade, percebem que a adoção das novas tecnologias é um fator positivo somente para o mercado de trabalho. Ou seja, os colaboradores, mesmo contando com esses atributos, consideram que o mercado mais do que os trabalhadores se beneficia com as novas tecnologias.

No entanto, quando indagados sobre os efeitos da adoção dessas novas tecnologias em empresas e na indústria, seis colaboradores responderam que haverá novas perspectivas de trabalho principalmente para colaboradores que atuam na área de TI e, os outros seis entenderam que haverá novas perspectivas de trabalho para os

colaboradores que estão se preparando para atuar com essas tecnologias. Ou seja, em alguma medida os participantes entendem que a capacitação que possuem os destacam no mercado de trabalho frente a outros trabalhadores sem tais atributos.

Em igual direção, os participantes estão se preparando para o mercado de trabalho que vem absorvendo essas novas TI, sendo que 75% têm se atualizado e 25% o farão inclusive com recursos próprios. Mas, para os participantes, a maioria das pessoas ainda não está se qualificando ou percebendo a rapidez com que estas mudanças estão sendo absorvidas pelas empresas. Para 25% dos participantes, as pessoas estão aguardando projetos de capacitação oferecidos pelos governos/empresa/indústria ou buscando se aposentar antes que essas novas tecnologias se imponham ao mercado de trabalho.

Também um dos gerentes que participou da pesquisa narrou que

“Tem muito profissional que ainda não se ligou; que não percebeu que este movimento está acontecendo, não se encaixou ou tem algum plano ligado a isso. Não necessariamente todo profissional de tecnologia está inclinado, está aberto ou se preparando, se enquadrando para atuar na quarta revolução industrial”.

Os participantes entendem que não só os trabalhadores, mas os governos e as empresas são responsáveis em relação à preparação necessária para adequação às mudanças digitais, na mesma direção apresentada por Schwab (2019). Nesse sentido, um dos gerentes afirmou que o impacto das transformações será mais bem aproveitado e absorvido quanto mais os países, as empresas e os trabalhadores se prepararem para essas inevitáveis mudanças.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

Com esta pesquisa objetivou-se analisar a percepção de colaboradores de uma empresa mineira de TI sobre o mercado de trabalho frente à 4ª Revolução Industrial. Para isto, buscou-se inicialmente conceituar o trabalho e sua evolução frente a introdução da tecnologia à produção. Nessa direção, verificou-se que as fontes de energia que substituíram gradativamente o esforço braçal humano, como uso do carvão no séc. XIII, a eletricidade no séc. XIX, a automação no séc. XX e a tecnologia de dados no séc. XXI, impactaram o mercado de trabalho. Mas, como afirma Schwab (2019), as revoluções anteriores à 4ª Revolução Industrial ocorreram em ritmo linear. O que se vê hoje no mundo são mudanças em ritmo exponencial de velocidade, amplitude e impacto sistêmico que em grande medida não está sendo percebida pelas pessoas. Mesmo profissionais da área de TI, na qual a maioria das transformações ocorrem, ainda não estão se adequando para fazer frente às mudanças no mercado.

Os profissionais da Microcity percebem, assim como Albornoz (2017), Schwab (2019) e Lima (2014), que haverá uma significativa redução de postos de trabalho e que será necessária uma formação multidisciplinar e uma qualificação profissional permanente para não ser excluído no mercado de trabalho. Este esforço profissional possibilitará o trabalhador que está preparado para as novas funções que estão surgindo e que irão surgir. Será imprescindível que trabalhadores, governos e mercado se unam para que os efeitos da 4ª Revolução Industrial não produzam em larga escala exclusão social e desemprego.

Este estudo contribui com o campo de pesquisas em desenvolvimento que trata da 4ª Revolução Industrial e Indústria 4.0, seus conceitos e efeitos para o mercado de trabalho a partir da percepção de pessoas inseridas no mercado de trabalho de TI.

Quanto às limitações da pesquisa, cita-se que os resultados encontrados sobre a percepção do mercado de trabalho frente à 4ª Revolução Industrial dos colaboradores da Microcity não permite que a análise seja estendida a outros contextos, embora possa servir de ponto de partida para novos estudos. Como sugestões para pesquisas futuras, sugere-se estudos comparados entre colaboradores de empresas de outros setores e entre os colaboradores de setores diversos que não o de TI.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBORNOZ, Suzana. O que é trabalho. Brasiliense, 2017.

COELHO, Pedro Miguel Nogueira. Rumo à indústria 4.0. 2016. Dissertação de Mestrado.

CRESWELL, John W. Investigação Qualitativa e Projeto de Pesquisa-: Escolhendo entre Cinco Abordagens. Penso Editora, 2014.

DE OLIVEIRA, Ana Maria Soares. Relação homem/natureza no modo de produção capitalista. PEGADA-A Revista da Geografia do Trabalho, v. 3, 2002. Disponível em: <http://revista.fct.unesp.br/index.php/pegada/article/download/793/816>. Acesso em: 17/08/2019.

HERMANN, Mario; PENTEK, Tobias; OTTO, Boris. Design principles for industrie 4.0 scenarios. In: 2016 49th Hawaii international conference on system sciences (HICSS). IEEE, 2016. p. 3928-3937.

LIMA, Raphael Jonathas da Costa. Dicionário de trabalho e tecnologia. Trab. educ. saúde, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 457-459, Aug. 2014. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1981-77462014000200014&lng=en&nrm=iso. Acesso em 27 Aug. 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/S1981-77462014000200014>.

MACHADO, Fernanda. Revolução Industrial - Evolução tecnológica transforma as relações sociais. 2005. Disponível em: <https://educacao.uol.com.br/disciplinas/historia/revolucao-industrial-evolucao-tecnologica-transforma-as-relacoes-sociais.htm>. Acesso em: 17/08/2019.

NETO, Anis Assad et al. A busca de uma identidade para a indústria 4.0/The search for an industry 4.0 identity. Brazilian Journal of Development, v. 4, n. 4, p. 1379-1395, 2018. Disponível em: <http://www.brjd.com.br/index.php/BRJD/article/view/183/153> Acesso em: 15/08/2019

NEVES, Daniel e SOUSA, Rafaela. A Revolução Industrial. s/d. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/historiag/revolucao-industrial.htm>. Acesso em: 15/08/2019.

PENA, Rodolfo Alves. Globalização. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/geografia/globalizacao.htm>. Acesso em: 15/08/2019.

RIBEIRO, Raquel; POESCHL, Gabrielle. Globalização e suas consequências: representações de estudantes e profissionais portugueses/Globalization and its consequences: representations of portuguese students and professionals. Psicologia e Saber Social, v. 2, n. 1, p. 51-71, 2013. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/143399829.pdf>. Acesso em: 15/08/2019.

SANTOS, Isaltina Beatriz dos et al. O desenvolvimento da indústria e a relação de trabalho. 2016. Disponível em: <https://reigun.jusbrasil.com.br/artigos/314226559/o-desenvolvimento-da-industria-e-a-relacao-de-trabalho>. Acesso em: 17/08/2019.

SCHWAB, Klaus. A quarta revolução industrial. Edipro, 2019.

STAKE, Robert. E. (2005). Qualitative Case Studies. In Denzin, N.K., & Lincoln, Y.S. The Sage Handbook of qualitative research (pp. 443-466). (3ª ed.). California: Sage Publications

TAVARES, Manuel. Boaventura de Sousa Santos e Maria Paula Meneses (Orgs.) (2009). Epistemologias do Sul. 2009. Disponível em: http://www.boaventuradesousasantos.pt/media/Revista%20Lusofona%20Educacao_2009.pdf Acesso em: 17/08/2019.

EFFECT OF DIFFERENT SOLVENTS AND EXTRACTION SYSTEMS ON PHENOLIC COMPOUNDS AND ANTIOXIDANT CAPACITY OF GRUMIXAMA (*Eugenia brasiliensis Lamarck*) FRUIT

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo definir o melhor solvente extrator e sistema de extração para determinação dos compostos fenólicos totais, capacidade antioxidante e antocianinas monoméricas totais do fruto da grumixama. Foram testados diferentes solventes (água, acetona, etanol e metanol), utilizados individualmente e em misturas, bem como diferentes sistemas de extração (agitação magnética à temperatura ambiente, agitação magnética sob refrigeração e escuro e banho ultrassônico à temperatura ambiente). Os resultados mostraram que a acetona / água (80:20, v / v) e a agitação magnética à temperatura ambiente maximizaram a extração dos compostos fenólicos totais e proporcionaram a maior capacidade sequestrante do radical DPPH. Para as antocianinas monoméricas totais, etanol 1,5 M HCl e metanol 1,5 M HCl demonstraram os melhores resultados como solventes de extração. Esses resultados indicam a influência de solventes e sistemas de extração aplicados no rendimento e qualidade dos extratos, além de reforçar o potencial da fruta grumixama em relação ao seu conteúdo fenólico e capacidade antioxidante.

Palavras-chave:

Antocianinas; Cereja brasileira; Fruta nativa; Polifenóis; Capacidade de eliminação de radicais

Priscila Nehring
Federal University of Santa Catarina - UFSC
priscilanehring@yahoo.com.br

Silvana Katia Tischer Seraglio
Federal University of Santa Catarina - UFSC
CNPq Scholarship - Brazil (160175/2019-4)

Mayara Schulz
Federal University of Santa Catarina - UFSC
CNPq Scholarship - Brazil (150371/2019-5)

Fabiana Della Betta
Federal University of Santa Catarina - UFSC

Luciano Valdemiro Gonzaga
Federal University of Santa Catarina - UFSC

Ana Carolina Oliveira Costa
Federal University of Santa Catarina - UFSC

Roseane Fett
Federal University of Santa Catarina - UFSC
roseane.fett@gmail.com

ABSTRACT

Este trabalho teve como objetivo definir o melhor solvente extrator e sistema de extração para determinação dos compostos fenólicos totais, capacidade antioxidante e antocianinas monoméricas totais do fruto do grumixama. Foram testados diferentes solventes (água, acetona, etanol e metanol), utilizados individualmente e em misturas, bem como diferentes sistemas de extração (agitação magnética à temperatura ambiente, agitação magnética sob refrigeração e escuro e banho ultrassônico à temperatura ambiente). Os resultados mostraram que a acetona / água (80:20, v / v) e a agitação magnética à temperatura ambiente maximizaram a extração dos compostos fenólicos totais e proporcionaram a maior capacidade sequestrante do radical DPPH. Para as antocianinas monoméricas totais, etanol 1,5 M HCl e metanol 1,5 M HCl demonstraram os melhores resultados como solventes de extração. Esses resultados indicam a influência de solventes e sistemas de extração aplicados no rendimento e qualidade dos extratos, além de reforçar o potencial da fruta grumixama em relação ao seu conteúdo fenólico e capacidade antioxidante.

Keywords:

Anthocyanins; Brazilian cherry; Native fruit; Polyphenols; Radical-scavenging capacity.

INTRODUÇÃO

The great biodiversity present in Brazilian biomes includes several species of native fruits (BALISTEIRO et al., 2017). Most of these species have peculiar sensorial characteristics and contain bioactive compounds in their composition, such as phenolic compounds, carotenoids, vitamins, and minerals, with potential to decrease the concentration of free radicals in the body, acting as antioxidants (ANUNCIACÃO et al., 2019; CÂNDIDO et al., 2015).

Eugenia brasiliensis Lamarck, popularly known as grumixama or Brazilian cherry, is a native plant from the Atlantic Rainforest, found in Brazil from southern Bahia to Santa Catarina (Zola et al., 2019). This fruit is rounded with approximately 2.0 cm in diameter and its shell is smooth, shiny, and present different colors: yellow, red, and dark purple (Lazarini et al., 2018). Its commercial exploration is recent and still unexpressive but it has excellent potential due to sensorial attributes and phenolic compounds present in its composition (Lazarini et al., 2018; Teixeira et al., 2015), mainly flavonoids and ellagitannins. Bioactive compounds from grumixama fruit have been investigated as possible agents in reducing the incidence of chronic diseases and application as source of anti-inflammatory and anti-biofilm molecules (Lazarini et al., 2018; Teixeira et al., 2019). Nevertheless, few studies about its total phenolic compounds, total monomeric anthocyanins and antioxidant capacity have been described for grumixama fruit (Bataglion et al., 2015; Flores et al., 2012; Reynertson et al., 2008; Teixeira et al., 2015; Zola et al., 2019).

Phenolic compounds are found in the plant foods in varying contents as single or highly polymerized components, which include phenolic acids, flavonoids, anthocyanins, tannins, among others (Lajolo and Mercadante, 2017). These compounds have their solubility dependent on their nature and are directly affected by the polarity of solvents used in extractive processes. For anthocyanins, besides the solvent polarity, it is important to consider the extraction with acidified solvents (Garcia-Salas et al., 2010), since these compounds are sensitive to degradation reactions and their greater stability occurs under acidic conditions (Boeing et al., 2014). In addition to the type of solvent, considered as the most important factor in the efficiency of extractive process of phenolic compounds, other factors can also influence in this efficiency, in which the extraction systems can be highlighted (Boeing et al., 2014).

Several methodologies can be found in the literature for the extraction of phenolic compounds from plant sources, employing distinct solvents and extracting conditions (Babbar et al., 2014; Borges et al., 2011; Piechocka et al., 2020). However, to the best of our knowledge, there are no studies until this moment related to the best solvent and extraction system for total phenolic compounds and antioxidant capacity of grumixama fruit, as well as related to the best extractor solvent for total monomeric anthocyanins to obtain the highest content of these compounds.

In this regard, evaluating the need for this information and related studies, the aim of this study was to investigate different solvents and extraction systems to define the most effective conditions for determination of total phenolic compounds, DPPH radical-scavenging capacity, and total monomeric anthocyanins of grumixama fruit.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Reagents

Folin-Ciocalteu reagent, sodium carbonate, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), sodium acetate, citric acid, hydrochloric acid, and methanol were purchased from Sigma-Aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO, USA). Gallic acid, acetone, and potassium chloride were obtained from Vetec (Duque de Caxias, RJ, Brazil) and ethanol was purchased from F. Maia Indústria e Comércio Ltda (Mogi das Cruzes, SP, Brazil). Ultra-pure water was obtained by deionization (Milli-Q system, Millipore, Bedford, MA, USA).

2.2 Samples

Dark purple grumixama fruits were harvested in Florianópolis (latitude 27° 35' 48", longitude 48° 32' 57"), Santa Catarina state, Brazil, during the months of November and December. Dark purple fruits fully ripe and healthy were selected (300 g), washed with deionized water, drained, disposed in polyethylene packaging under nitrogen atmosphere, hermetically sealed, and kept at $-18 \pm 2^\circ\text{C}$ until the analyses.

Before the analyses, the samples still frozen were manual despulping (epicarp and mesocarp), grounded in a bench mill (IKA, model A49, São Paulo, SP, Brazil), and immediately submitted to the extractions described below.

2.3 Screening to define the most effective extractor solvent for total phenolic compounds and DPPH radical-scavenging capacity

Samples (5 ± 0.01 g) were extracted with 25 mL of one of the following 14 solvents: acetone; acetone/water (80:20, v/v); acetone/water (80:20, v/v) 0.01 M HCl; water 0.1 M HCl; water 0.01 M HCl; ethanol; ethanol 0.01 M HCl; ethanol/water (70:30, v/v); ethanol/water (50/50, v/v); methanol; methanol 1 M HCl; methanol 0.1 M HCl; methanol 0.01 M HCl; and methanol/water (50:50, v/v) (Borges et al., 2011).

These mixtures were submitted to ultrasound bath extraction (Unique, model USC-1400, 40 kHz, São Paulo, SP, Brazil) for 15 min at room temperature, centrifuged at 2000 rpm (Fanem, model 280 R, São Paulo, SP, Brazil) for 10 min, and the supernatants analyzed for total phenolic compounds and DPPH radical-scavenging capacity.

2.4 Screening to define the most effective extraction system for total phenolic compounds and DPPH radical-scavenging capacity

The three most effective extractor solvents, defined in the previous section, were tested in three different extraction systems maintaining the same relation between sample mass and solvent volume previously described.

The extraction systems were chosen for simplicity and low cost: 1 h at room temperature in a magnetic stirrer (Fisatom, model 752A, São Paulo, SP, Brazil) at 1800 rpm; 1 h at refrigeration temperature (5 ± 2 °C; Consul, model 280 L, São Paulo, SP, Brazil) and in the dark in a magnetic stirring at 1800 rpm; and 1 h in ultrasound bath at room temperature.

These mixtures were centrifuged at 2000 rpm for 10 min and the supernatants were analyzed for total phenolic compounds and DPPH radical-scavenging capacity.

2.5 Total phenolic compounds (TPC)

TPC was evaluated by Folin-Ciocalteu method (Singleton and Rossi, 1965). In a 10 mL volumetric flask, were added 2.5 mL of water, 100 μ L of sample extract, and 0.5 mL of Folin-Ciocalteu reactive. After 2 min, 1.5 mL of sodium carbonate solution (20%, v/v) was added to the system and the volume was adjusted with water. The mixture was kept at room temperature for 120 minutes and the absorbance was measured at 765 nm (UV-Vis Spectro Vision SB 1810-S spectrophotometer, Beijing, China).

Results were expressed in mg gallic acid equivalents (GAE) 100 g⁻¹ of fresh weight (FW), using a calibration curve (50 – 500 mg L⁻¹).

2.6 DPPH radical-scavenging capacity

DPPH radical-scavenging capacity was evaluated (Brand-Williams et al., 1995) with modifications (Kim et al., 2002). Initially, the absorbance of a 2.9 mL aliquot of DPPH radical solution (100 μ mol L⁻¹ in methanol 80%, v/v) was measured at 515 nm (A_0). Then, 100 μ L of sample extract was added and after 30 min at room temperature in the dark, the absorbance of the mixture was measured at 515 nm (A_{30}). The inhibition percentage of DPPH radicals was calculated and the results expressed as mg ascorbic acid equivalents (AAE) 100 g⁻¹ of FW, using a calibration curve (20 – 140 mg L⁻¹).

2.7 Screening to define the most effective extractor solvent for total monomeric anthocyanins

Samples (5 ± 0.01 g) were extracted with 25 mL of one of the following 13 solvents: water 0.1 M citric acid; water 0.01 M citric acid; water 0.1 M HCl; water 0.01 M HCl; methanol; methanol/water (50:50, v/v); methanol 0.01 M HCl; methanol 1.5 M HCl; ethanol; ethanol/water (70:30, v/v); ethanol/water (50:50, v/v); ethanol 0.01 M HCl; ethanol 1.5 M HCl (Borges et al., 2011).

These extractions were performed in amber flasks and under refrigeration (5 ± 2 °C), protected from light for 24 h. After maceration, the extracts were centrifugated at 2000 rpm for 10 min and the supernatants analyzed for total monomeric anthocyanins.

2.8 Total monomeric anthocyanins (TMA)

The concentration of TMA was analyzed by the pH difference spectrophotometric (Giusti and Wrolstad, 2001). The analysis was performed by exhaustive extraction process by maceration, in which 25 mL 1.5 M HCl were added in 5 g of sample in amber flask and kept 5 ± 2 °C for 24 h. After this time, the extracts were centrifuged at 2000 rpm for 10 min and the supernatants analyzed for total monomeric anthocyanins. The absorbance of the extracts obtained at 515 nm and 700 nm respectively, and the results were expressed in mg cyanidin-3-glucoside equivalents (cya-3-glu) 100 g^{-1} of FW.

2.9 Statistical analysis

All analyses were performed in triplicate and data reported as mean \pm standard deviation. In order to identify significant differences between the means, the analysis of variance (ANOVA) and Tukey test were performed using Statistica 13.0 software (Statsoft Inc., Tulsa, OK, USA). Differences between means at the 5% level ($p < 0.05$) were considered significant.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Screening to define the most effective extractor solvent and extraction system for total phenolic compounds and DPPH radical-scavenging capacity

The results showed that for TPC as shown in Table 1, three solvents were more effective, did not significantly differing ($p > 0.05$) among them: ethanol/water (70:30, v/v), methanol 0.1 M HCl, and acetone/water (80:20, v/v), in which values of 576.99, 568.27, and 544.73 mg GAE 100 g^{-1} FW were found, respectively. Regarding DPPH radical-scavenging capacity, the three most efficient solvents were ethanol/water (70:30, v/v), followed by acetone/water (80:20, v/v) and acetone, in which values of 519.89, 500.63, and 457.20 mg AAE 100 g^{-1} FW were found, respectively.

The organic solvents such as methanol, ethanol, and acetone, and their mixtures with water are commonly used as extractors for a wide variety of phenolic compounds and other antioxidants. Especially the combination of organic solvents with water contributes to a moderately polar environment, ensuring the extraction of a variety of antioxidant compounds and, therefore, enriching the profile and concentration of antioxidants obtained. Especially the use of ethanol as an organic solvent has important advantages, such as its economic accessibility, being classified as GRAS (generally recognized as safe), in addition to showing good results as a solvent for the extraction of phenolic compounds in several food matrices (Dent et al., 2013; Hidalgo and Almajano, 2017).

Table 1. Total phenolic compounds (TPC) and DPPH radical-scavenging capacity of grumixama (*Eugenia brasiliensis* Lamarck) fruits obtained from different extraction solvents.

Solvents	TPC	DPPH
	(mg GAE 100 g ⁻¹ FW)	(mg AAE 100 g ⁻¹ FW)
Acetone	494.50 ± 7.40 ^{bc}	457.20 ± 0.20 ^c
Acetone/water (80:20, v/v)	544.73 ± 11.10 ^a	500.63 ± 0.41 ^b
Acetone/water (80:20, v/v) 0.01 M HCl	467.69 ± 5.52 ^{bcd}	332.24 ± 8.70 ^e
Water 0.1 M HCl	415.83 ± 6.62 ^e	170.47 ± 2.62 ⁱ
Water 0.01M HCl	270.86 ± 4.05 ^g	178.09 ± 2.15 ^{hi}
Ethanol	397.80 ± 16.22 ^e	337.29 ± 7.14 ^e
Ethanol 0.01 M HCl	316.30 ± 19.48 ^f	193.11 ± 0.38 ^g
Ethanol/water (70:30, v/v)	576.99 ± 6.54 ^a	519.89 ± 1.35 ^a
Ethanol/water (50:50, v/v)	333.42 ± 2.58 ^f	308.25 ± 0.45 ^f
Methanol	460.89 ± 5.14 ^{cd}	383.27 ± 0.38 ^d
Methanol 1 M HCl	500.66 ± 10.56 ^b	ND
Methanol 0.1 M HCl	568.27 ± 8.82 ^a	ND
Methanol 0.01 M HCl	432.40 ± 3.32 ^{de}	ND
Methanol/water (50:50, v/v)	155.77 ± 2.58 ^h	186.43 ± 1.28 ^{gh}

Results expressed as mean ± standard deviation. ^{ab}Mean values in the same column followed by different letters indicate significant difference ($p < 0.05$) by Tukey test. AAE: ascorbic acid equivalent. DPPH: 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl. GAE: gallic acid equivalent. FW: fresh weight. ND: not determined.

These findings agree with other studies, in which the use of mixtures of organic solvents and water resulted in the increase of TPC, such as for black mulberry (*Morus nigra*), blackberry (*Rubus ulmifolius*), and strawberry (*Fragaria × ananassa*) using acetone/water (70:30, v/v) (Boeing et al., 2014); and for açai (*Euterpe oleraceae*) employing ethanol proportion 70:30 (v/v) and 80:20 (v/v) hypochlorite acid concentration between 0.0065 and 0.0074 (mol L⁻¹) (Pompeu et al., 2009) and baobab (*Adansonia digitata*) fruit pulp using acetone/water (80:20, v/v) (Ismail et al., 2019). The organic solvents dissolve the cellular membranes and nonpolar phenolic compounds, while the water dissolves the polar phenolic compounds, as well as increases the extraction capacity since it causes plant materials to swell, facilitating the penetration of the solvent into the matrix (Ismail et al., 2019).

For DPPH assay as shown in Table 1, the presence of antioxidant compounds with moderate polarity in the grumixama fruit can also be proposed, in which is possible to suggest that grumixama fruit also has in its composition highly hydroxylated compounds which are able to form hydrogen bonds with ethanol and acetone, since acetone acts as hydrogen bond acceptor, whereas ethanol plays a role as hydrogen bond donor (da Silveira et al., 2020).

The acidification of solvents did not positively contribute to the increase of DPPH radical-scavenging capacity of the extracts, in which was not possible to determine the antioxidant capacity of the acidified methanol extracts, possibly due to the excess of protons (H⁺) in the solvent system. Meanwhile, the behavior observed for the acidified methanol extracts can be considered expected, since it is known that DPPH radicals are strongly influenced by the solvent and, mainly, by the pH of the system (Shahidi and Ambigaipalan, 2015).

The results found in this study also agree with reports of the literature, in which especially the use of mixtures of organic solvents and water led to an increase of antioxidant capacity of fruits, such as for black mulberry (*Morus nigra*) using ethanol/water/acetic acid (50:49.5:0.5, v/v/v); for blackberry (*Rubus ulmifolius*) employing acetone/water/acetic acid (70:29.5:0.5, v/v/v) and acetone/water (70/30, v/v); and for strawberry (*Fragaria x ananassa*) using acetone (50:50, v/v) and acetone/water/acetic acid (50:49.5:0.5, v/v/v) (Boeing et al., 2014) and açai (*Euterpe oleraceae*) employing ethanol proportion 70:30 (v/v) and 80:20 (v/v) with HCl concentration between 0.0065 and 0.0074 mol L⁻¹ (Pompeu et al., 2009).

3.2 Screening to define the most effective extraction system for total phenolic compounds and DPPH radical-scavenging capacity

Considering the profile of antioxidant compounds present in the sample, the investigation of the ideal extractor solvent for each substrate type is essential to obtain results that reflect the phenolic content and the antioxidant potential of each sample. However, the extraction system is another factor that can also have a strong impact on the results of TPC and antioxidant capacity of plant extracts. The extraction system should allow an exhaustive extraction of the compounds of interest, without chemically modifying them (El-Chaghaby et al., 2014).

In this regard, the influence of three extraction systems (magnetic stirring at room temperature, magnetic stirring under cooling and dark, and ultrasonic bath at room temperature) associated with the three simultaneously most effective solvents (acetone/water (80:20, v/v), ethanol/water (70:30, v/v), and acetone) for TPC and DPPH radical-scavenging capacity of grumixama fruit was investigated and the results are shown in Table 2.

Table 2. Total phenolic compounds (TPC) and DPPH radical-scavenging capacity of grumixama (*Eugenia brasiliensis* Lamarck) fruits obtained from different solvents and extraction systems

Extraction system	Solvent	TPC (mg GAE 100 g ⁻¹ FW)	DPPH (mg AAE 100 g ⁻¹ FW)
A	Acetone	549.61 ± 25.13 ^b	489.72 ± 14.26 ^b
B		499.99 ± 14.80 ^{bc}	475.83 ± 6.63 ^b
C		306.10 ± 7.77 ^d	334.82 ± 7.14 ^d
A	Acetone/water (80:20, v/v)	609.51 ± 15.51 ^a	557.74 ± 22.90 ^a
B		508.60 ± 8.52 ^{bc}	491.08 ± 1.78 ^b
C		274.95 ± 4.81 ^d	320.36 ± 7.01 ^d
A	Ethanol/water (70:30, v/v)	521.65 ± 14.03 ^{bc}	466.43 ± 4.84 ^b
B		471.42 ± 7.76 ^c	409.26 ± 1.85 ^c
C		131.05 ± 5.91 ^e	152.38 ± 3.57 ^e

Results expressed as mean ± standard deviation. ^{a-c} Mean values in the same column followed by different letters indicate significant difference ($p < 0.05$) by Tukey test. Extraction system: (A) magnetic stirring at room temperature, (B) magnetic stirring under cooling and dark, and (C) ultrasonic bath at room temperature. AAE: ascorbic acid equivalent. DPPH: 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl. GAE: gallic acid equivalent. FW: fresh weight.

Thus, the best results were observed for magnetic stirring extraction systems. This is probably due to the particle shock promoted by the magnetic stirring which increases the diffusion of sample analytes to the solvent, improving the efficiency extraction from the matrix (Baltussen et al., 2002). It was also possible to observe that low temperature and absence of light in the magnetic stirring extraction system resulted, in some cases, in the decrease of TPC and DPPH radical-scavenging capacity when compared to the results found for the magnetic stirring at room temperature extraction. This is an interesting result since antioxidants properties of phenolics are commonly considered sensitive to temperature and light (Sun et al., 2017). Therefore, the extraction system by magnetic stirring at room temperature seems to be the most efficient among those tested.

The association of magnetic stirring at room temperature and acetone/water (80/20, v/v) resulted in the highest TPC and DPPH radical-scavenging capacity of grumixama fruit (609.51 mg GAE 100 g⁻¹ FW and 557.74 mg AAE 100 g⁻¹ FW, respectively). These results were higher than those found in the previous test of this study, which demonstrates the importance of knowing, in addition to the best extractor solvent and the best extraction system.

3.3 Screening to define the most effective extractor solvent for TMA

The results showed that for TMA, the most efficient solvents were ethanol 1.5 M HCl (82.81 mg cya-3-glu 100 g⁻¹ FW) and methanol 1.5 M HCl (77.25 mg cya-3-glu 100 g⁻¹ FW) as shown in Table 3. Also, the lowest TMA values were found for acidified water extracts, a fact that corroborates with data from the literature that indicates that these compounds are commonly more soluble in organic solvents or mixtures of organic solvents with water. Additionally, other acidified solvents tested with low HCl concentration showed limited anthocyanins extraction capacity.

Anthocyanins are pigments not stable in neutral and alkaline solutions, requiring protonated solvents as extractors. In this regard, the solvents commonly employed for anthocyanins extractions are methanol, ethanol, acetone, and their mixtures with water added (Hua et al., 2013). The addition of organic acids to the solvents enhances the extraction capacity, being commonly used hydrochloric acid (Gould et al., 2009). The presence of acids breaks cell membranes and contributes to dilute and stabilize anthocyanins (Naczki and Shahidi, 2004).

Ethanol 1.5 M HCl can be suggested as the most indicate solvent for the extraction of anthocyanins of grumixama fruit, besides being low cost and toxicity (Hua et al., 2013). Also, solvents composed of ethanol and methanol acidified were proposed for the anthocyanins extraction of other fruits, such as for blackberry (*Rubus ulmifolius*) using 95% ethanol and 1.5 M HCl in the proportion of 85:15 (v/v) (Jacques et al., 2010); for pitanga (*Eugenia uniflora* L.) employing 95% ethanol and 1.5 M HCl in the proportion of 85:15 (v/v) (Bagetti et al., 2011); for juçara (*Euterpe edulis*) using ethanol 1.5 M HCl and methanol 0.01 M HCl (Borges et al., 2011); and for black mulberry (*Morus nigra*), blackberry (*Rubus ulmifolius*), and for strawberry (*Fragaria × ananassa*) employing

methanol/water/acetic acid (70:29.5:0.5, v/v/v) (Boeing et al., 2014).

The effect of the extraction system on the TMA content in grumixama fruit was not evaluated in this study since it is known that the stability of anthocyanins is strongly affected by factors such as temperature (Kirca et al., 2006), light, and pH (Türker and Erdog̃du, 2006). In this regard, an exhaustive extraction process that aimed to minimize oxidation processes was considered as the most adequate extraction system to extract TMA.

Table 3. Total monomeric anthocyanins (TMA) of grumixama (*Eugenia brasiliensis* Lamarck) fruits obtained from different extraction solvents

Solvent	TMA (mg cya-3-glu 100 g ⁻¹ FW)
Water 0.1 M citric acid	11.27 ± 3.21 ^{ef}
Water 0.01 M citric acid	5.55 ± 0.31 ^f
Water 0.01 M HCl	2.98 ± 2.30 ^f
Water 0.1 M HCl	0.70 ± 0.85 ^f
Ethanol	35.70 ± 2.20 ^{bc}
Ethanol 0.01 M HCl	41.70 ± 4.13 ^b
Ethanol/water (70:30, v/v)	39.22 ± 1.22 ^{bc}
Ethanol/water (50:50, v/v)	31.25 ± 0.73 ^{bcd}
Ethanol 1.5 M HCl	82.81 ± 0.87 ^a
Methanol	31.08 ± 3.83 ^{bcd}
Methanol/water (50:50, v/v)	22.65 ± 1.45 ^{de}
Methanol 0.01 M HCl	27.63 ± 1.32 ^{cd}
Methanol 1.5 M HCl	77.25 ± 3.74 ^a

Results expressed as mean ± standard deviation. ^{a-f} Mean values in the same column followed by different letters indicate significant difference ($p < 0.05$) by Tukey test. cya-3-glu: cyanidin-3-glucoside equivalents. FW: fresh weight.

Therefore, in this study, the pH-differential method was chosen, as it is the most usual method for analyzing these compounds in several fruits, such as for blackberry (*Rubus ulmifolius* Schott) (Schulz et al., 2019), jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), guabiju (*Myrcianthes pungens*) and jambolan (*Syzygium cumini*) (Seraglio et al., 2017); red and purple pitanga (*Eugenia uniflora*), yellow and red araçá (*Psidium cattleianum*), strawberry (*Fragaria × ananassa*), blueberry (*Vaccinium virgatum*) (Chaves et al., 2018), juçara (*Euterpe edulis* Martius) (Schulz et al., 2015) and pomegranate (*Punica Granatum* L. Cv Ermioni) (Gardeli et al., 2019).

4. Conclusions

According to this study, the most efficient extraction process for determination of TPC and antioxidant capacity of grumixama fruit was composed of acetone/water (80:20, v/v) associated with the magnetic stirring at room temperature, resulting in the highest concentration of TPC and antioxidant potential. In relation to the TMA, ethanol 1.5 M HCl and methanol 1.5 M HCl were the best solvents among those evaluated. Therefore, this study brings valuable information related to the determination of total phenolic compounds, total monomeric anthocyanins, and antioxidant capacity of grumixama fruit, since reports on these characteristics regarding the efficiency of different solvents and extraction systems for this fruit species have not been researched so far.

5. Acknowledgments

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. The authors also wish to thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for the fellowships and financial support.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANUNCIÇÃO, Pamella Cristine et al. Identification and quantification of the native carotenoid composition in fruits from the Brazilian Amazon by HPLC–DAD–APCI/MS. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 83, n.1, 2019.
- BABBAR, Neha et al. Influence of different solvents in extraction of phenolic compounds from vegetable residues and their evaluation as natural sources of antioxidants. *Journal of Food Science and Technology*, v. 51, n. 10, p. 2568–2575, 2014.
- BAGETTI, Milena et al. Physicochemical characterization and antioxidant capacity of pitanga fruits (*Eugenia uniflora* L.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 31, n. 1, p. 147–154, 2011.
- BALISTEIRO, Diully Mata et al. Effect of clarified Brazilian native fruit juices on postprandial glycemia in healthy subjects. *Food Research International*, v. 100, p. 196–203, 2017.
- BALTUSSEN, Erik e CRAMERS, C. A. e SANDRA, P. J. F. Sorptive sample preparation - A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 373, n. 1–2, p. 3–22, 2002.
- BATAGLION, Giovana A. et al. Determination of the phenolic composition from Brazilian tropical fruits by UHPLC-MS/MS. *Food Chemistry*, v. 180, p. 280–287, 2015.
- BOEING, Joana Schuelter et al. Evaluation of solvent effect on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacities from the berries: application of principal component analysis. *Chemistry Central Journal*, v. 8, n. 1, p. 48, 2014.
- BORGES, Graciele Da Silva Campelo et al. Optimization of the extraction of flavanols and anthocyanins from the fruit pulp of *Euterpe edulis* using the response surface methodology. *Food Research International*, v. 44, n. 3, p. 708–715, 2011.
- BRAND-WILLIAMS, W. e CUVELIER, M.E. e BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, v. 28, n. 1, p. 25–30, 1995.
- CÂNDIDO, T. L. N. e SILVA, M. R. e AGOSTINI-COSTA, T. S. Bioactive compounds and antioxidant capacity of buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) from the Cerrado and Amazon biomes. *Food Chemistry*, v. 177, p. 313–319, 2015.
- CHAVES, Vitor C et al. Berries grown in Brazil: anthocyanin profiles and biological properties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 98, n. 11, p. 4331–4338, Ago 2018. DA SILVEIRA, Tayse Ferreira Ferreira et al. Effect of solvent composition on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity of bacaba juice (*Oenocarpus bacaba* Mart.). *Food Analytical Methods*, 2020.
- DENT, Maja et al. The effect of extraction solvents, temperature and time on the composition and mass fraction of polyphenols in dalmatian wild sage (*Salvia officinalis* L.) extracts. *Food Technology and Biotechnology*, v. 51, n. 1, p. 84–91, 2013.
- EL-CHAGHABY, Ghadir A. e AHMAD, Abeer F. e RAMIS, Eman S. Evaluation of the antioxidant and antibacterial properties of various solvents extracts of *Annona squamosa* L. leaves. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 7, n. 2, p. 227–233, 2014.

FLORES, Gema et al. Anthocyanins from *Eugenia brasiliensis* edible fruits as potential therapeutics for COPD treatment. *Food Chemistry*, v. 134, n. 3, p. 1256–1262, 2012.

GARCIA-SALAS, Patricia et al. Phenolic-compound-extraction systems for fruit and vegetable samples. *Molecules*, v. 15, n. 12, p. 8813–8826, 2010.

GARDELLI, Chrysavgi e colab. Investigation of anthocyanins stability from pomegranate juice (*Punica Granatum* L. Cv Ermioni) under a simulated digestion process. *Medicines*, v. 6, n. 3, p. 90, 20 Ago 2019.

GIUSTI, M. M. e WROLSTAD, R. E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-Visible spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, p. 1–13, 2001.

GOULD, Kevin e DAVIES, Kevin M. e WINEFIELD, Chris. *Anthocyanins*. New York, NY: Springer New York, 2009.

HIDALGO, Gábor Indra e ALMAJANO, María Pilar. Red fruits: Extraction of antioxidants, phenolic content, and radical scavenging determination: A review. *Antioxidants*, v. 6, n. 1, 2017.

HUA, Zhang et al. Extraction and purification of anthocyanins from the fruit residues of *Vaccinium uliginosum* Linn. *Journal of Chromatography and Separation Techniques*, v. 4, n. 4, p. 100167, 2013.

ISMAIL, Balarabe B. et al. LC-MS/QTOF identification of phytochemicals and the effects of solvents on phenolic constituents and antioxidant activity of baobab (*Adansonia digitata*) fruit pulp. *Food Chemistry*, v. 277, p. 279–288, Mar 2019.

JACQUES, Andresa Carolina et al. Estabilidade de compostos bioativos em polpa congelada de amora-preta (*Rubus fruticosus*) cv. Tupy. *Química Nova*, v. 33, n. 8, p. 1720–1725, 2010.

KIM, Dae Ok et al. Vitamin C equivalent antioxidant capacity (VCEAC) of phenolic phytochemicals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, n. 13, p. 3713–3717, 2002.

KIRCA, Ayşegül e ÖZKAN, Mehmet e CEMERO LU, Bekir. Stability of black carrot anthocyanins in various fruit juices and nectars. *Food Chemistry*, v. 97, n. 4, p. 598–605, 2006.

LAJOLO, Franco M. e MERCADANTE, A. Z. *Química e Bioquímica de Alimentos*. 1. ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 2017.

LAZARINI, Josy Goldoni et al. Bioprospection of *Eugenia brasiliensis*, a Brazilian native fruit, as a source of anti-inflammatory and antibiofilm compounds. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, v. 102, n.1, p. 132–139, 2018.

NACZK, Marian e SHAHIDI, Fereidoon. Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography A*, v. 1054, n. 1–2, p. 95–111, 2004.

PIECHOCKA, Justyna et al. Antioxidant potential of various solvent extract from *Morus alba* fruits and its major polyphenols composition. *Ciencia Rural*, v. 50, n. 1, 2020.

POMPEU, D. R. e SILVA, E. M. e ROGEZ, H. Optimisation of the solvent extraction of phenolic antioxidants from fruits of *Euterpe oleracea* using Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 23, p. 6076–6082, 2009.

REYNERTSON, Kurt A. et al. Quantitative analysis of antiradical phenolic constituents from fourteen edible Myrtaceae fruits. *Food Chemistry*, v. 109, n. 4, p. 883–890, 2008.

SCHULZ, Mayara et al. Blackberry (*Rubus ulmifolius* Schott): Chemical composition, phenolic compounds and antioxidant capacity in two edible stages. *Food Research International*, v. 122, p. 627–634, 2019.

SCHULZ, Mayara et al. Chemical composition, bioactive compounds and antioxidant capacity of juçara fruit (*Euterpe edulis* Martius) during ripening. *Food Research International*, v. 77, p. 125–131, 2015.

SERAGLIO, Siluana Katia Tischer et al. Nutritional and bioactive potential of Myrtaceae fruits during ripening. *Food Chemistry*, v.15, p.649-656, 2017.

SHAHIDI, Fereidoon e AMBIGAIPALAN, Priyatharini. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects - A review. *Journal of Functional Foods*, v. 18, p. 820–897, 2015.

SINGLETON, R. S. e ROSSI, J. A. J. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, v. 18, p. 757–781, 1965.

SUN, Hong Nan e MU, Tai Hua e XI, Li Sha. Effect of pH, heat, and light treatments on the antioxidant activity of sweet potato leaf polyphenols. *International Journal of Food Properties*, v. 20, n. 2, p. 318–332, 2017.

TEIXEIRA, Luciane de L. et al. Human urine metabolomic signature after ingestion of polyphenol-rich juice of purple grumixama (*Eugenia brasiliensis* Lam.). *Food Research International*, v. 120, p. 544–552, 2019.

TEIXEIRA, Luciane de Lira e colab. Identification of Ellagitannins and Flavonoids from *Eugenia brasiliensis* Lam. (Grumixama) by HPLC-ESI-MS/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 63, n. 22, p. 5417–5427, 10 Jun 2015.

TÜRKER, Nüzhet e ERDOĞ˘DU, Ferruh. Effects of pH and temperature of extraction medium on effective diffusion coefficient of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* var. L.). *Journal of Food Engineering*, v. 76, n. 4, p. 579–583, 2006.

ZOLA, Flávia Guimarães et al. Mineral and centesimal contents, antioxidant activity and antimicrobial action of phenolic compounds from *Eugenia brasiliensis* Lam. Pulp. *Food Science and Technology*, v. 39, p. 378–385, 2019.

CAROTENOIDES: UMA PROSPECÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA SOBRE FORMAS DE EXTRAÇÃO E SUAS APLICAÇÕES

Jaqueline Ferreira Silva
Universidade Estadual de Maringá – PR
jaquelinesferreirasilva@gmail.com

Bruno Henrique Figueiredo Saqueti
Universidade Estadual de Maringá – PR

Carmen Torres Guedes
Universidade Federal de Mato Grosso – MT

Denise Alves de Oliveira
Uniassevi, Maringá – PR

Eloize Silva Alves
Universidade Estadual de Maringá – PR

Jéssica de Souza Alves Friedrichsen
Universidade Estadual de Maringá – PR

Marina Melliny Guimarães de Freitas
Universidade Estadual de Maringá – PR

Pauline Godoi Silva
Universidade Estadual de Maringá – PR

Mônica Regina da Silva Scapim
Universidade Estadual de Maringá – PR

Grasiele Scaramal Madrona
Universidade Estadual de Maringá – PR

RESUMO

Os carotenoides são pigmentos naturais que possuem diversas aplicações para a indústria de alimentos, além de propriedades interessantes para a saúde. Muitos estudos apontam a importância da extração, quantificação e identificação desses compostos em diversas fontes. Nos frutos, a recuperação dos compostos bioativos é promissora visando diversas aplicações. Assim, o presente estudo teve como objetivo realizar uma revisão das atuais pesquisas sobre as aplicações, forma de extração e quantificação e/ou identificação dos carotenoides. A pesquisa bibliográfica foi realizada em outubro de 2022 na base de dados Science Direct e do INPI. Os artigos considerados para essa pesquisa foram os publicados entre 2022 e 2023 pois buscou-se a delimitação em estudos recentes. Para a busca, os seguintes termos descritores foram utilizados: "carotenoids extraction", assim encontrou-se 112 artigos, dos quais 56 foram selecionados para análise e apenas um depósito de patente. Notou-se que as frutas, verduras e hortaliças foram as fontes mais utilizadas para extração de carotenoides, com destaque para extração em microalgas que mostrou estar em crescimento. A metodologia utilizando HPLC foi a mais utilizada pelos artigos, justamente por identificar e quantificar os carotenoides presentes no extrato, onde o β -caroteno foi o composto mais explorado. Mais de 80% dos artigos analisados não realizaram a aplicação dos extratos, possivelmente devido à instabilidade deste composto e as dificuldades de aplicação dele, o que mostra uma área que deve ser mais explorada pelos pesquisadores. Por fim, conclui-se que os carotenoides se mostraram como um composto interessante de ser explorado tanto pela indústria de alimentos, quanto para a farmacêutica e cosmética em função de suas diversas aplicações.

Palavras-chave:

Compostos bioativos. Extração de carotenoides, Inovação tecnológica

ABSTRACT

Carotenoids are natural pigments that have several applications for the food industry, in addition to interesting properties for health. Many studies point to the importance of extracting, quantifying and identifying these compounds from different sources. In fruits, the recovery of bioactive compounds is promising for several applications. Thus, the present study aimed to carry out a review of current research on the applications, form of extraction and quantification and/or identification of carotenoids. The bibliographical research was carried out in October 2022 in the Science Direct and INPI databases. The articles considered for this research were those published between 2022 and 2023, as the delimitation was sought in recent studies. For the search, the following descriptor terms were used: "carotenoids extraction", thus 112 articles were found, of which 56 were selected for analysis and only one patent deposit. It was noted that fruits and vegetables were the most used sources for carotenoid extraction, with emphasis on microalgae extraction, which showed to be growing. The methodology using HPLC was the most used by the articles, precisely because it identified and quantified the carotenoids present in the extract, where β -carotene was the most explored compound. More than 80% of the analyzed articles did not apply the extracts, possibly due to the instability of this compound and the difficulties in applying it, which shows an area that should be further explored by researchers. Finally, it is concluded that carotenoids proved to be an interesting compound to be explored both by the food industry and by the pharmaceutical and cosmetic industries due to their various applications.

Keywords:

*Bioactive compounds; Extraction of carotenoids;
Technological innovation.*

INTRODUÇÃO

A coloração alimentar é determinada pela presença de pigmentos naturais ou pela adição de corantes sintéticos. Os pigmentos naturais como o carotenoide, além de conferir cor e serem usados pela indústria de alimentos como corante, podem trazer benefícios à saúde humana, auxiliando na proteção do organismo e na prevenção de diversas doenças (COOPERSTONE & SCHWARTZ, 2016; ROCHA & REED, 2014), inclusive as crônicas, incluindo câncer de pele e doenças cardiovasculares (BOEUF, 2011; KHOO et al., 2011; NDAYISHIMIYE & CHUN, 2017; VOUTILAINEN et al., 2006).

Os corantes alimentares sintéticos causam impactos adversos à saúde a longo prazo. Portanto, tópicos relacionados a corantes naturais ganharam um interesse significativo no campo de pesquisa. Os corantes naturais com maior aplicabilidade são as antocianinas, carotenoides e betacianinas (PRAJAPATI & JADEJA, 2022). Os carotenoides são pigmentos naturais lipossolúveis sintetizados por algumas plantas, algas (LI et al., 2022; TSAI; LIN; NG, 2022; ZHAO et al., 2022) e por microrganismos (MUSSAGY et al., 2022; ZHANG et al., 2022) para o crescimento e outras funções defensivas (MARTÍNEZ-CÁMARA et al., 2021). Amplamente distribuídos em tons de cores abundantes na natureza como o amarelo, laranja ou vermelho (Varela et al., 2015). Os carotenoides desempenham um papel significativo nas indústrias de alimentos, rações, cosméticos, nutracêuticos e farmacêuticos. Esses pigmentos são efetivamente considerados como compostos promotores de saúde, amplamente utilizados em nossa dieta diária para reduzir o risco de doenças crônicas como doenças cardiovasculares, câncer, lesão pulmonar aguda, catarata, distúrbios neurais, entre outras funções (ASHOKKUMAR et al., 2022), além de eles estão sendo amplamente utilizados em suplementos alimentares e corantes alimentares, pela indústria de alimentos (SAINI & KEUM, 2019).

Assim, o estudo deste composto tem grande importância para a indústria alimentícia devido a tendência por parte dos consumidores por produtos mais naturais e assim a utilização do mesmo como aditivo natural. Dessa forma, o principal foco deste estudo é realizar uma busca visando elucidar e obter uma visão geral das pesquisas mais recentes através de uma revisão bibliográfica sobre a extração de carotenoides e quais são suas aplicações na indústria.

2. Metodologia

O presente estudo trata-se de uma revisão sistemática de artigos científicos relacionados à extração de carotenoides. A pesquisa bibliográfica foi realizada em outubro de 2022 na base de dados Science Direct. Os artigos considerados para essa pesquisa foram os publicados entre 2022 e 2023 pois buscou-se a delimitação em estudos recentes. Outro filtro foi o tipo de artigo, sendo considerados somente artigos de pesquisa. Para a busca, o seguinte termo foi utilizado: "carotenoids extraction". Os artigos que continham a combinação dos

descritores citados no título ou resumo foram considerados. Desconsiderou-se aqueles que se tratavam de teses, monografias, dissertações e artigos de revisão. Foram encontrados um total de 112 artigos até a data de 31 de outubro de 2022. Assim, a pesquisa consistiu em buscar estudos sobre extração de carotenoides, onde observou-se os seguintes critérios: tipo de extração (métodos e solventes), os compostos de interesse e a aplicação.

A prospecção tecnológica foi realizada com base em um levantamento de pedidos de patentes no Instituto Nacional de Propriedade Industrial do Brasil (INPI), sendo encontrado apenas 1 estudo utilizando o descritor: “carotenoids extraction”.

3. Resultados e discussões

Após ampla revisão na literatura, é possível observar que as frutas, vegetais e hortaliças são as fontes mais utilizadas para extração de carotenoides (Figura 1), provavelmente devido ao amplo conhecimento que estes são ricos nesses compostos (ZIMMER et al., 2022). Mas é interessante observar que há um crescente interesse pelos pesquisadores pela extração de carotenoides provenientes de microrganismos, algas e microalgas pois representam uma das fontes mais promissoras de compostos bioativos para as indústrias farmacêutica e alimentícia (GALLEGO et al., 2022).

As algas e microalgas estão cada vez sendo mais pesquisadas, devido a elas oferecerem diversos compostos benéficos à nutrição humana, incluindo lipídios, proteínas, minerais e pigmentos. Nesse sentido, pigmentos extraídos de algas e microalgas abrem uma porta de oportunidades para pesquisa e desenvolvimento de alimentos (DE OLIVEIRA; BRAGOTTO, 2022). O β -caroteno de qualidade alimentar pode ser produzido em grandes quantidades a partir de *D. salina* (como alternativa a outras fontes como cenouras, tomates, abóboras, etc.) para satisfazer as crescentes demandas dos mercados nutricionais (CHALERMTHAI et al., 2022), além de serem seguros e benéficos com vantagens notáveis em comparação aos corantes sintéticos (BENBELKHIR; MEDJEKAL, 2022).

Os carotenoides já mostraram ser um pigmento natural e que está presente em grande diversidade na natureza (Figura 1). O estudo deste composto já mostrou as diversas aplicações que o mesmo desempenha tanto em relação a aplicações tecnológicas quanto em seus benefícios a saúde humana, um estudo mostrando as diversas formas de extração, quantificação e/ou identificação e aplicação deste composto é interessante para que se tenha uma visão mais ampla do que se foi estudado e quais seriam os passos a serem tomados a partir do que já se descobriu. Como é possível observar neste estudo a aplicação destes compostos extraídos de fontes naturais é um ponto que é pouco desenvolvido pela comunidade acadêmica e assim uma opção de estudo para futuros projetos.

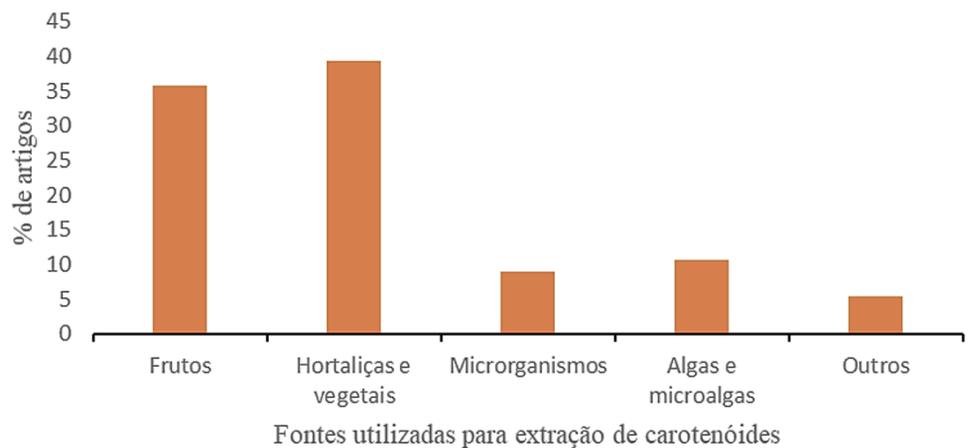


Figura 1 – Amostras mais utilizadas nos artigos analisados.

Fonte: Elaborada pelos autores

Para os métodos de quantificação (Figura 2), a utilização da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi a metodologia mais utilizada, cerca de 70 % dos artigos analisados utilizaram este método para quantificação dos carotenóides, cita-se ainda que este método é interessante pois permite além da quantificação dos carotenóides a identificação dos mesmos. A metodologia de HPLC é a mais comumente usada devido às suas vantagens, como a alta eficiência de detecção, seletividade e ampla faixa de aplicação, podendo ser combinada com espectroscopia ultravioleta ou detecção de matriz de fotodiodos (ALDANA-MEJIA et al., 2021; MARCHELAK et al., 2020) que garante a seletividade na identificação de compostos ativos (PELLATI et al. al., 2011).

O carotenoide mais identificado pelos autores foi o β -caroteno cerca de 64%, provavelmente devido, ser uma importante substância bioativa que é um precursor da vitamina A e retinol, que tem sido definido como uma importante molécula em humanos e animais (SCHWEIGERT, 1998).

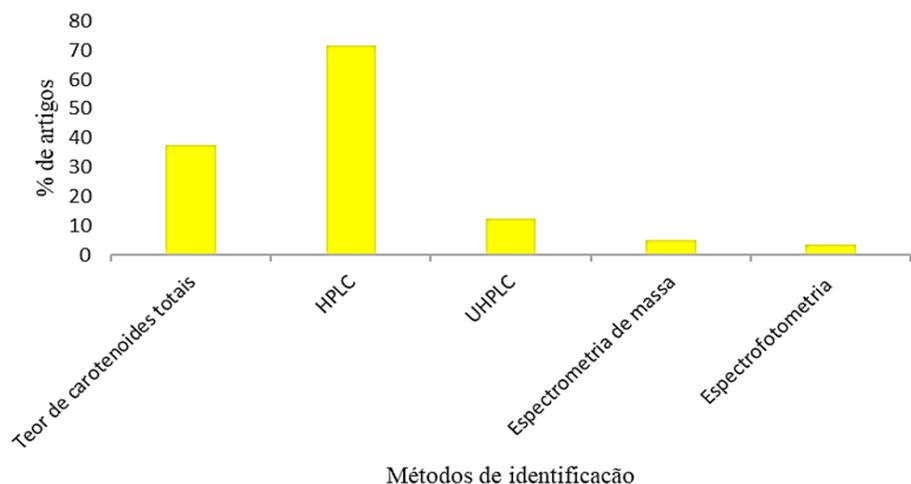


Figura 2 – Métodos de quantificação dos carotenóides presentes nos extratos analisados.

Fonte: Elaborada pelos autores

Mais de 80 % dos artigos não aplicaram os compostos extraídos e 10% dos artigos aplicaram estes compostos como ingredientes para obtenção de óleo enriquecido (Figura 3), adição em produtos de panificação e adição em leite, a fim de obter um produto com características organolépticas diferenciada e um produto com um maior teor de carotenoides. Os carotenoides têm muitos benefícios para a saúde o que atrai muito o interesse de pesquisadores e consumidores; no entanto, são quimicamente instáveis, o que restringe sua aplicação em produtos alimentícios e farmacêuticos (ZIMMER et al., 2022).

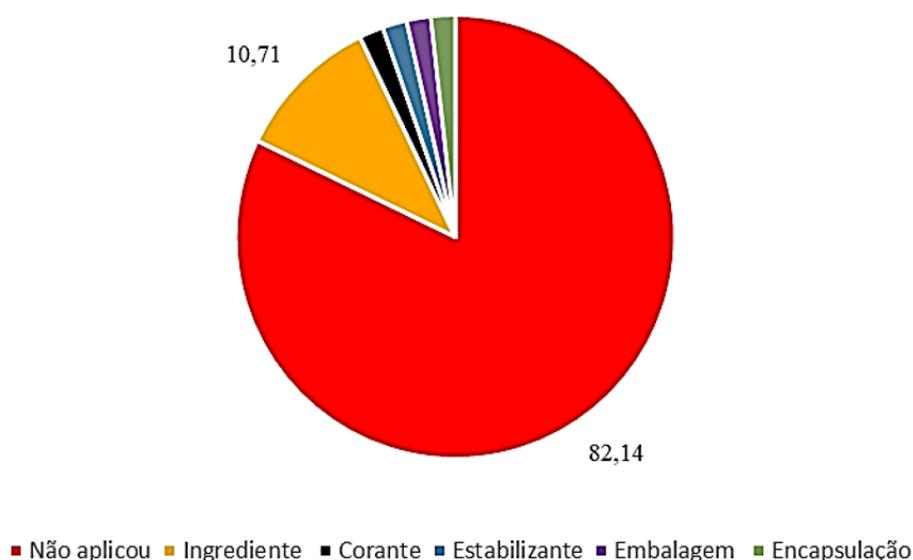


Figura 3 – Aplicação dos compostos extraídos.
Fonte: Elaborada pelos autores

No INPI foi encontrada apenas uma patente disponível intitulada extração de quitina e carotenoides provenientes do exoesqueleto de camarão e produção de quitosana com elevada pureza e diferentes massas molares. Há uma falta de registro de patente para o tema o que impossibilita a remuneração de pesquisa científica e o desenvolvimento tecnológico, ao mesmo tempo em não gera estímulos para que as pesquisas relacionadas ao tema tenha impacto diretamente com o crescimento econômico (FERREIRA et al., 2009).

As publicações de artigos que envolvem o termo descritor utilizado totalizam 112 artigos, sendo que 56 foram selecionados para análise mais profunda (Tabela 1).

Tabela 1 – Artigos selecionados para discussão.

Amostra	Extração	Solvente	Compostos de interesse	Metodologia de quantificação	Aplicação	Autor/ ano
Resíduos de Cenoura	Extração assistida por ultrassom; Soxhlet	Óleo de semente de algodão; N-hexano; Etanol; Acetona	Carotenoides totais; Luteína	UHPLC	Obtenção de óleo enriquecido com carotenoides	Han <i>et al.</i> , 2022
Buriti	Extração assistida por ultrassom	Acetona; Etanol	β -caroteno	Teor total de carotenoides; HPLC	Não aplicou	Silva <i>et al.</i> , 2022

Continua

Continuação

Amostra	Extração	Solvente	Compostos de interesse	Metodologia de quantificação	Aplicação	Autor/ ano
Abacate	Método inhouse	Etanol; Acetona Hexano; Metanol; Acetato de etila; Éter de petróleo; Cloreto de sódio aquoso (10%)	Luteína; Luteína epóxido; β-caroteno; β-criptoxantina; α-caroteno; α-criptoxantina	UHPLC; Teor total de carotenoides	Não aplicou	Hong <i>et al.</i> , 2022
Caju	Convencional; Extração assistida por ultrassom	Acetona 38%; Etanol 30%; Éter de petróleo 32%; Acetona 44%; Metanol 56%	Carotenoides totais	Teor total de carotenoides	Não aplicou	Coelho <i>et al.</i> , 2022
Bagaço de espinheiro-marítimo (<i>Hippophae rhamnoides</i>)	Extração assistidas por ultrassom; Extração assistidas por micro-ondas; Convencional	Hexano:álcool isopropílico (60:40); Óleo de milho; Azeite de oliva (extra virgem)	Luteína; Licopeno; β-caroteno	Teor total de carotenoides; HPLC	Óleos ricos em carotenoides	Sharma <i>et al.</i> , 2022
Pimentas (<i>Capsicum annum</i> L.)	Convencional; Extração assistida por ultrassom	Hexano; Acetato de etila; Etanol; Acetona; Éter de petróleo	Capsaicina; Capsantina; Capsorubina; Apsantina; Zeaxantina; Capsorubina; Nigroxantina; Anteraxantina; Violaxantina	HPLC	Não aplicou	Huang <i>et al.</i> , 2022
Melancia	Extração assistida por microemulsão	Co-tensioativos; Água bidestilada	Licopeno; β-caroteno	Teor de carotenoides totais; HPLC	Não aplicou	İnan-Çinkır <i>et al.</i> , 2022
Tomate (resíduos)	Fermentação em estado sólido	Acetona (1:2)	Licopeno; Carotenoides totais	HPLC; Teor total de carotenoides; Espectrofotometria	Não aplicou	Mendez-Carmona <i>et al.</i> , 2022
Abóbora	Convencional	Hexano:etanol:acetona: (2:1:1)	Antheraxanthin; β-caroteno; Luteína	HPLC	Não aplicou	Atencio <i>et al.</i> , 2022
Levedura (<i>P. rhodozyma</i>)	Convencional	Etanol:acetato de etila (1:1)	β-caroteno; Astaxantina	HPLC	Bioplásticos biologicamente ativos	Mussagy <i>et al.</i> , 2022
Microalgas (<i>H. pluvialis</i> , <i>T. lutea</i> e <i>P. cruentum</i>)	Extração com líquidos pressurizados	Etanol; Acetato de etila ;	Luteína; β-caroteno; Zeaxantina	HPLC; Teor total de carotenoides	Não aplicou	Gallego <i>et al.</i> , 2022
Cepas (<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>)	Extração usando um moinho de bolas	Acetona; Etanol; Metanol; Acetato de etila	Torulene; Torularhodin; β-caroteno	HPLC	Não aplicou	Ghilardi <i>et al.</i> , 2022
Trigos Citrus e Bona Vita	Extração assistida por ultrassom	Etanol:acetona:hexano (1:1:2)	Luteína; Zeaxantina; β-caroteno; Ésteres de xantofila	HPLC; Teor total de carotenoides	Não aplicou	Burešová <i>et al.</i> , 2022
Brotos de milho (<i>Zea mays</i> L.)	Extração por saponificação	Éter metil terc -butílico	Luteína; Neoxantina; Anteraxantina; β-caroteno	HPLC	Não aplicou	Xiang <i>et al.</i> , 2022

Continua

Continuação

Amostra	Extração	Solvente	Compostos de interesse	Metodologia de quantificação	Aplicação	Autor/ ano
Pêssego	Convencional	N –hexano:acetona:etanol; (2:1:1)	β-caroteno; β-criptoxantina; Fitoeno; Luteína; Zeaxantina	UHPLC	Não aplicou	Wu <i>et al.</i> , 2022
Levedura (<i>Rhodotorula glutinis</i>)	Método de dimetil sulfóxido -acetona	Dimetil sulfóxido : acetona (1:3),	β-caroteno; Torulene; Torularhodin	HPLC; Teor total de carotenoides	Não aplicou	Zhao, Li, 2022
Pólen de abelha	Microextração	Hexano : acetona; (1:1)	Z-zeaxantina; Zeaxantina; Isômeros de zeaxantina; Criptoxantina	HPLC; Teor total de carotenoides	Não aplicou	Salazar - González <i>et al.</i> , 2022
Tucumã -do-Pará (<i>Astrocaryum vulgare</i> Mart.)	Extração supercrítica	CO ₂	Carotenoides totais	Espectrofotometria	Óleo do fruto	Menezes <i>et al.</i> , 2022
Cepas (<i>Aurantiochytrium</i> sp.)	Convencional	N-hexano:acetona:etanol (1:1:1)	β-caroteno; Fitoeno; β-criptoxantina; Anteraxantina; α-criptoxantina; Echinenona	UHPLC	Não aplicou	Song <i>et al.</i> , 2022
Resíduos de Cenoura	Extração assistida por ultrassom	Etanol	α-caroteno; β-caroteno	HPLC	Encapsulação	Esposito <i>et al.</i> , 2022
Alga marinha (<i>Nannochloropsis oceanica</i>)	Convencional	Acetona	β-caroteno	HPLC	Não aplicou	Liu <i>et al.</i> , 2022
Haskap (<i>Lonicera caerulea</i> subsp. <i>edulis</i>)	Extração assistida por ultrassom	<i>Terc</i> - butil metil éter/metanol (3:1, v/v); metanol/água (3:1, v/v)	β-caroteno	UHPLC	Não aplicou	Fujita <i>et al.</i> , 2023
Pêssego	Convencional	N- hexano : acetona : etanol (1:1:1)	Zeaxantina; Derivados de β - criptoxantina; Derivados de luteína	UHPLC	Não aplicou	Zheng <i>et al.</i> , 2023
Banana	Convencional	Tetrahidrofurano frio (THF)	β-caroteno; Luteína	HPLC	Não aplicou	Netlak <i>et al.</i> , 2023
Microrganismo	Convencional com aquecimento	Ácido clorídrico : acetona quente	Licopeno; β-caroteno; Astaxantina	HPLC	Não aplicou	Yang <i>et al.</i> , 2022
Bagas de <i>Lycium barbarum</i> L. goji	Extração assistida por ultrassom	Hexano:acetona; (3:2)	Luteína; Zeaxantina; Dipalmitato; Zeaxantinae; β-caroteno	HPLC; Espectrometria de Massas	Não aplicou	Juan <i>et al.</i> , 2022
Dunaliella bardawil	Convencional	Metanol	Luteína; Zeaxantina; α-caroteno; β-caroteno	HPLC	Não aplicou	Xie <i>et al.</i> , 2022
Manga	Extração assistida por ultrassom	Acetona:Metanol; (70:30) Diclorometano:Metanol(50:50)	α-caroteno; β-caroteno; (9 Z)-β- caroteno; β-criptoxantina; Luteína; Zeaxantina	HPLC	Não aplicou	Villacis - Chiriboga <i>et al.</i> , 2022

Continua

As tecnologias e processos de Produção Industrial

Continuação

Amostra	Extração	Solvente	Compostos de interesse	Metodologia de quantificação	Aplicação	Autor/ ano
<i>Chlorella saccharophila</i>	Convencional	Cloreto de 1 -decil 3 metil imidazólio; Hidróxido de tetrabutil fosfônio, brometo de tetrabutil hexadecil fosfônio; Hidróxido de tetrabutil amônio; Metanol	Luteína	HPLC	Não aplicou	Paliwal <i>et al.</i> , 2022
Pêssego	Extração por saponificação	Etanol	Luteína; β-caroteno; β-criptoxantina; Zeaxantina	Teor de carotenoides totais; HPLC	Não aplicou	Xiao <i>et al.</i> , 2022
Toranja rosa (<i>Citrus paradisi</i> Macf.)	Microfiltração	Etanol 75%	β-criptoxantina; β-caroteno; Licopeno	HPLC	Suco cítrico rico em carotenoides	Di Corcia <i>et al.</i> , 2022
Laranja; Tangerina; Limão	Hidrodestilação	Hexano; Diclorometano	β-caroteno; Fitoeno; Luteína; Zeaxantina; β-criptoxantina.	Teor de carotenoides totais; UHPLC	Não aplicou	Myrtsi <i>et al.</i> , 2022
Batata-doce	Convencional	Acetona 80%	Luteína; Zeaxantina; Violaxantina; α-caroteno; β-caroteno	Teor total de carotenoides; HPLC	Não aplicou	Xing <i>et al.</i> , 2022
Nectarina	Convencional	Hexano; Acetona; Etanol; (2:1:1)	Carotenoides totais	Teor total de carotenoides	Não aplicou	Wang <i>et al.</i> , 2022
Vegetais de folhas verdes de variedades asiáticas	Extração assistida por ultrassom	Etanol	β-tocoferol; γ-tocoferol; Violaxantina; Neoxantina; Luteína; Zeaxantina; α-caroteno; β-caroteno	HPLC	Não aplicou	Lee <i>et al.</i> , 2022
Haemodorum spicatum	Convencional	Etanol 80%	Luteína; Capsantina	HPLC	Não aplicou	Liang <i>et al.</i> , 2023
Flores <i>Chlorella vulgaris</i> e <i>Arthrospira platensis</i>	Convencional	Acetato de etila; Metanol	Luteína; β-caroteno; Zeaxantina	HPLC	Não aplicou	Nass <i>et al.</i> , 2022
Abóbora (<i>Cucurbita moschata</i>)	Convencional	Acetona	α-caroteno; β-caroteno; Luteína; Licopeno	HPLC	Não aplicou	Dhenge <i>et al.</i> , 2022
Frutos de <i>Aiphanes aculeata</i> , <i>Quararibea cordata</i> e <i>Garcinia intermedia</i>	Convencional	Acetona	Licopeno; α-Caroteno; β-Caroteno; P-Criptoxantina; Luteína; Zeaxantina	HPLC	Não aplicou	Giuffrida, Toribio, Murillo, 2022
Abóbora (<i>Cucurbita moschata</i> L.)	Convencional	Água destilada.	α-caroteno; β-caroteno; Luteína	HPLC	Mingau, biscoito e pão de ló	Rošul <i>et al.</i> , 2022

Continua

Continuação

Amostra	Extração	Solvente	Compostos de interesse	Metodologia de quantificação	Aplicação	Autor/ ano
Resíduos de Cenoura	Extração assistida por ultrassom com dispersor de alto cisalhamento	Enzimas + óleo de linhaça; (1:1)	Carotenoides totais	Teor total de carotenoides;	Leite aromatizado	Tiwari <i>et al.</i> , 2022
Pimentas (<i>Capsicum</i>) Híbridas	Convencional	Metanol; Acetona+metanol; Acetonitrilo; metanol+acetona+ acetonitrilo	Carotenoides; Ésteres de carotenoides; Tocoferóis; Capsaicinóides	HPLC	Não aplicou	Souza <i>et al.</i> , 2022
Damasco	Extração assistida por ultrassom	Acetona	β -caroteno; Luteína; β -criptoxantina; Zeaxantina	HPLC	Não aplicou	Li <i>et al.</i> , 2022
Cenoura	Convencional	n –hexano; Acetona; Etanol; (2:1:1)	Carotenoides totais	Teor total de carotenoides	Não aplicou	Lyu <i>et al.</i> , 2022
Folhas de espinafre	Extração assistida por ultrassom	Acetona 80%	Carotenoides totais	Teor total de carotenoides	Não aplicou	Tamminen <i>et al.</i> , 2022
Laranja (<i>Citrus sinensis</i> Osbeck)	Convencional	Hexano; Acetona; Etanol; (2:1:1)	β -caroteno; β -criptoxantina; Luteína; Trans – violaxantina; 9- cis - violaxantina	HPLC	Não aplicou	Keawmanee <i>et al.</i> , 2022
Folhas de mandioca (<i>Manihot esculenta</i> Crantz)	Extração por saponificação; Extração assistida por ultrassom	Acetona	β -caroteno	HPLC	Não aplicou	Chaiareekitw at <i>et al.</i> , 2022
Milho	Convencional	Etanol	α -caroteno; β -caroteno; β -criptoxantina; Luteína; Zeaxantina; Provitamina A; Não - provitamina A; Carotenóides totais	Teor total de carotenoides; HPLC	Não aplicou	Msungu <i>et al.</i> , 2022
Alface (<i>Lactuca sativa</i> L.)	Convencional	Acetona	β -caroteno; Luteína; Zeaxantina.	HPLC	Não aplicou	de Souza <i>et al.</i> , 2022
Abobora	Convencional	Metanol; Acetato de etila; Éter de petróleo; (1:1:1, v/v/v)	Diésteres de xantofila; Violaxantina dipalmitato; Derivados da luteína	HPLC	Não aplicou	Ouyang <i>et al.</i> , 2022
Pimenta (<i>Capsicum annum</i> L.)	Extração supercrítica	CO ₂	β -caroteno	Espectrofotômetro usando β -caroteno como padrão	Não aplicou	Uquiche <i>et al.</i> , 2022
Damascos secos	Convencional	Hexano; Acetona; (1:1, v/v)	β -caroteno	Teor de carotenoides totais;	Não aplicou	Deng <i>et al.</i> , 2022
Microalgas (<i>C. reinhardtii</i>)	Convencional	Clorofórmio; Metanol; (2:1, v:v)	β –caroteno; Luteína	HPLC	Não aplicou	Akepach <i>et al.</i> , 2022

Continua

Continuação

Amostra	Extração	Solvente	Compostos de interesse	Metodologia de quantificação	Aplicação	Autor/ ano
Melancia	Convencional	Acetona	Licopeno	Teor total de carotenoides	Corante	Galdeano <i>et al.</i> , 2022
Microalga (<i>Dunaliella salina</i>)	Convencional; Extração supercrítica	Óleo de milho; CO ₂ e etanol 10%	β-caroteno	Teor total de carotenoides	Não aplicou	Chalermthai <i>et al.</i> , 2022
Pétalas de flores de calêndula	Extração assistida por ultrassom; Convencional	Óleo de girassol; Acetona e éter de petróleo (50%)	Luteína	HPLC	Estabilizante	Manzoor <i>et al.</i> , 2022
Melão	Convencional	Clorofórmio; Acetona; (1:1)	Fitoeno; Fitoflueno; Caroteno; Licopeno	HPLC	Não aplicou	Singh <i>et al.</i> , 2022

Fonte: Elaborada pelos autores. HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência; UHPLC – Cromatografia Líquido de Ultra Alta Eficiência.

4. Conclusão

Este estudo teve como objetivo discutir os estudos mais recentes em relação à extração de carotenoides e suas aplicações tanto de forma científica quanto tecnológica. Observou-se assim, que mais de 80 % dos artigos não realizaram a aplicação dos carotenoides extraídos e a quantificação dos compostos de interesse foi realizada utilizando a metodologia Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), sendo o β-caroteno o mais identificado. Nota-se uma maior prevalência de estudos científicos sendo os depósitos de patentes ainda incipiente, e de grande perspectiva para futuros estudos visando sua aplicação nessa área.

Os carotenoides mostraram ser um composto interessante de grande aplicabilidade principalmente como ingrediente, como aditivo para alimentos, o que é de grande interesse para consumidores que procuram produtos mais naturais, aumentando o valor agregado e consequentemente produtos mais saudáveis. Características essas que vem sendo cada vez mais é procurado pelo consumidor final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKEPACH, P.; RIBEIRO-FILHO, N.; WATTANAKUL, J.; DARWISH, R.; GEDI, M. A.; GRAY, D. A. Bioaccessibility of carotenoids (β -carotene and lutein) from intact and disrupted microalgae (*Chlamydomonas reinhardtii*). *LWT*, v. 160, 113292, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113292>.

ALDANA-MEJIA, J. Á.; CCANA-CCAPATINTA, G. V.; MORE, V. P. R. S.; ARRUDA, C.; VENEZIANI, R. C. S.; AMBRÓSIO, S. R.; BASTOS, J. K. A validated HPLC-UV method for the analysis of phenolic compounds in Brazilian red propolis and *Dalbergia ecastaphyllum*. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 198, 114029, 2021. doi: [10.1016/j.jpba.2021.114029](https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.114029).

ATENCIO, S.; VERKEMPINCK, S. H. E.; BERNAERTS, T.; REINEKE, K.; HENDRICKX, M.; LOEY, A. V. Impact of processing on the production of a carotenoid-rich *Cucurbita maxima* cv. Hokkaido pumpkin juice. *Food Chemistry*, v. 380, 132191, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132191>.

BENBELKHIR, F. Z.; MEDJEKAL, S. Microalgal carotenoids: A promising alternative to synthetic dyes. *Algal Research*, v. 66, 102823, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2022.102823>

BOEUF, G. Marine biodiversity characteristics. *Comptes Rendus Biologies*, v. 334, n. 5–6, p. 435-440, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.crv.2011.02.009>

BUREŠOVÁ, B.; PAZNOCHT, L.; JAROŠOVÁ, V.; DOSKOČIL, I.; MARTINEK, P. The Effect of Boiling and in Vitro Digestion on the Carotenoid Content of Colored-grain Wheat. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 115, 105002, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.105002>.

CHAIAREEKITWAT, S.; LATIF, S.; MAHAYOTHEE, B.; KHUWIJITJARU, P.; NAGLE, M.; AMAWAN, S.; MÜLLER, J. Protein composition, chlorophyll, carotenoids, and cyanide content of cassava leaves (*Manihot esculenta* Crantz) as influenced by cultivar, plant age, and leaf position. *Food Chemistry*, v. 372, 131173, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131173>.

CHALERMTHAI, B.; GIWA, A.; MOHEIMANI, N.; TAHER, H. Techno-economic strategies for improving economic viability of β -carotene extraction using natural oil and supercritical solvent: A comparative assessment. *Algal Research*, v. 68, 102875, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2022.102875>.

COELHO, T. L. S.; SILVA, D. S. N.; JUNIOR, J. M. S.; DANTAS, C.; NOGUEIRA, A. R. A.; JÚNIOR CAL, VIEIRA, E. C. Multivariate optimization and comparison between conventional extraction (CE) and ultrasonic-assisted extraction (UAE) of carotenoid extraction from cashew apple. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 84, 105980, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105980>.

COOPERSTONE, J. L.; SCHWARTZ, S. J. Recent insights into health benefits of carotenoids. *Handbook on natural pigments in food and beverages*. Woodhead Publishing, 2016. p. 473-497.

DE OLIVEIRA, A. P. F.; BRAGOTTO, A. P. A. Microalgae-based products: Food and public health. *Future Foods*, v. 6, 100157, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fufo.2022.100157>.

DE SOUZA, A. S. N.; SCHMIDT, H. O.; PAGNO, C.; RODRIGUES, E.; DA SILVA, M. A. S.; FLÔRES, S. H.; RIOS, A. O. Influence of cultivar and season on carotenoids and phenolic compounds from red lettuce influence of cultivar and season on lettuce. *Food Research International*, v. 155, 111110, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111110>.

DENG, L-Z.; XIONG, C-H.; PEI, Y-P.; ZHU, Z-Q.; ZHENG, X.; ZHANG, Y.; YANG, X-H.; LIU, Z-L.; XIAO, H-W. Effects of various storage conditions on total phenolic, carotenoids, antioxidant capacity, and color of dried apricots. *Food Control*, v. 136, 108846, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.108846>.

DHENGE, R.; RINALDI, M.; GANINO, T.; SANTI, S.; FERRARESE, I.; DALL'ACQUA, S. Variations of polyphenols, sugars, carotenoids, and volatile constituents in pumpkin (*Cucurbita moschata*) during high pressure processing: A kinetic study. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 78, 103005, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.103005>.

DI CORCIA, S.; DORNIER, M.; PALMADE, L.; DHUIQUE-MAYER, C. Enhancement of the in vitro bioavailable carotenoid content of a citrus juice combining crossflow microfiltration and high-pressure treatments. *Food Research International*, v. 156, 111134, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111134>.

ESPOSTO, B. S.; PINHO, S. G. B.; THOMAZINI, M.; RAMOS, A. P.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MARTELLI-TOSI, M. TPP-chitosomes as potential encapsulation system to protect carotenoid-rich extract obtained from carrot by-product: A comparison with liposomes and chitosomes. *Food Chemistry*, v. 397, 133857, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133857>.

FERREIRA, A. A.; GUIMARÃES, E. R.; CONTADOR, J. C. Patente como instrumento competitivo e como fonte de informação tecnológica. *Gestão & Produção*, v. 16, n. 2, p. 209-221, 2009. doi: <https://www.scielo.br/j/gp/a/HjrgQJZqTkZvVhZp3fJT8hw/?format=pdf&lang=pt>.

FUJITA, R.; JIN, S.; MATOBA, K.; HOSHINO, Y. Novel production of β -cryptoxanthin in haskap (*Lonicera caerulea* subsp. *edulis*) hybrids: Improvement of carotenoid biosynthesis by interspecific hybridization. *Scientia Horticulturae*, v. 308, 111547, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2022.111547>.

GALDEANO, M. C.; GOMES, F. S.; CHÁVEZ, D. W. H.; ALMEIDA, E. L.; MOULIN, L. C.; DE SÁ, D. G. C. F.; TONON, R. V. Lycopene-rich watermelon concentrate used as a natural food colorant: Stability during processing and storage. *Food Research International*, v. 160, 111691, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111691>.

GALLEGO, R.; VALDÉS, A.; SUÁREZ-MONTENEGRO, Z. J.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, J. D.; CIFUENTES, A.; IBÁÑEZ, E.; HERRERO, M. Anti-inflammatory and neuroprotective evaluation of diverse microalgae extracts enriched in carotenoids. *Algal Research*, v. 67, 102830, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2022.102830>.

GIUFFRIDA, D.; TORIBIO, E. M.; MURILLO, E. First complete qualitative-quantitative carotenoids characterization of *Aiphanes aculeata*, *Quararibea cordata* and *Garcinia intermedia* fruits. *Applied Food Research*, v. 2, n. 1, 100045, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100045>.

GHILARDI, C.; NEGRETE, P. S.; GUTIÉRREZ, G. R.; MONETTA, P.; ARROYO-LÓPEZ, F. N.; HORNERO-MÉNDEZ, D.; CARELLI, A. A.; BORRONI, V. Influence of olive mill waste phenolic compounds levels on carotenoid production by *Rhodotorula* spp.. *Process Biochemistry*, v. 120, p. 275-286, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2022.06.013>.

İNAN-ÇINKIR, N.; AĞÇAM, E.; ALTAY, F.; AKYILDIZ, A. Extraction of carotenoid compounds from watermelon pulp with microemulsion based technique: Optimization studies. *Food Chemistry*, v. 380, 132169, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132169>.

HAN, J.; JIA, W.; WAN, Y.; SUN, X.; LIANG, M.; WEI, C.; LIU, W. Ultrasonic-assisted extraction of carotenoids using cottonseed oil: Optimization, physicochemical properties, and flavor studies. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 112, 104663, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104663>.

HONG, H. T.; TAKAGI, T.; O'HARE, T. J. An optimal saponification and extraction method to determine carotenoids in avocado. *Food Chemistry*, v. 387, 132923, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132923>.

HUANG, P.; YU, Q.; FENG, X.; MA, C.; KAN, J. Optimization of accelerated solvent extraction of paprika oleoresin and its effect on capsaicinoid and carotenoid composition. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 110, 104589, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104589>.

JUAN, C.; MONTESANO, D.; MAÑES, J.; JUAN-GARCÍA, A. Carotenoids present in goji berries *Lycium barbarum* L. are suitable to protect against mycotoxins effects: An in vitro study of bioavailability. *Journal of Functional Foods*, v. 92, 105049, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jff.2022.105049>.

KEAWMANEE, N.; MA, G.; ZHANG, L.; YAHATA, M.; MURAKAMI, K.; YAMAMOTO, M.; KOJIMA, N.; KATO, M. Exogenous gibberellin induced greening through the regulation of chlorophyll and carotenoid metabolism in Valencia oranges. *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 173, p. 14-24, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2022.01.021>.

KHOO, H. E.; PRASAD, K. N.; KONG, K. W.; JIANG, Y. Carotenoids and Their Isomers: Color Pigments in Fruits and Vegetables. *Molecules*, v. 16, n. 2, p. 1710-38, 2011. doi: [10.3390/molecules16021710](https://doi.org/10.3390/molecules16021710).

LEE, H. W.; BI, X.; HENRY, C. J. Carotenoids, tocopherols and phylloquinone content of 26 green leafy vegetables commonly consumed in Southeast Asia. *Food Chemistry*, v. 385, 132729, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132729>.

LI, X.; FAN, X.; ZHUO, Y.; MA, J.; CUI, K.; SUN, C.; GUO, F. Methyl salicylate affects the lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of apricot by regulating carotenoid biosynthesis and phenolic metabolism. *Food Chemistry*, v. 385, 132709, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132709>.

- LIANG, Z.; ZHANG, P.; XIONG, Y.; JOHNSON, S. K.; FANG, Z. Phenolic and carotenoid characterization of the ethanol extract of an Australian native plant *Haemodorum spicatum*. *Food Chemistry*, v. 399, 133969, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133969>.
- LIU, M.; DING, W.; YU, L.; SHI, Y.; LIU, J. Functional characterization of carotenogenic genes provides implications into carotenoid biosynthesis and engineering in the marine alga *Nannochloropsis oceanica*. *Algal Research*, v. 67, 102853, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2022.102853>.
- LYU, Y.; BI, J.; CHEN, Q.; LI, X.; WU, X.; GOU, M. Effects of ultrasound, heat, ascorbic acid and CaCl₂ treatments on color enhancement and flavor changes of freeze-dried carrots during the storage period. *Food Chemistry*, v. 373, Part B, 131526, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131526>.
- MANZOOR, S.; RASHID, R.; PANDA, B. P.; SHARMA, V.; AZHAR, M. Green extraction of lutein from marigold flower petals, process optimization and its potential to improve the oxidative stability of sunflower oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 85, 105994, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105994>.
- MARCHELAK, A.; OLSZEWSKA, M.; OWCZAREK, A. Simultaneous quantification of thirty polyphenols in blackthorn flowers and dry extracts prepared thereof: HPLC-PDA method development and validation for quality control. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 184, 113121, 2020. doi: [10.1016/j.jpba.2020.113121](https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113121).
- MARTÍNEZ-CÁMARA, S.; IBÁÑEZ, A.; RUBIO, S.; BARREIRO, C.; BARREDO, J.-L. Main Carotenoids Produced by Microorganisms. *Encyclopedia*, v. 1, n. 4, p. 1223–1245, 2021. doi: <https://doi.org/10.3390/encyclopedia1040093>.
- MENDEZ-CARMONA, J. Y.; RAMÍREZ-GUZMAN, K. N.; ASCACIO-VALDES, J. A.; SEPULVEDA, L.; AGUILAR, C. N. Solid-state fermentation for recovery of carotenoids from tomato waste. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 80, 103108, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.103108>.
- MENEZES, E. G. O.; BARBOSA, J. R.; PIRES, F. C. S.; FERREIRA, M. C. R.; SILVA, A. P. S.; SIQUEIRA, L. M. M.; JUNIOR, R. N. C. Development of a new scale-up equation to obtain Tucumã-of-Pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.) oil rich in carotenoids using supercritical CO₂ as solvent. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 181, 105481, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105481>.
- MSUNGU, S. D.; MUSHONGI, A. A.; VENKATARAMANA, P. B.; MBEGA, E. R. Status of carotenoids in elite and landrace maize genotypes: Implications for provitamin A biofortification in Tanzania. *Food Research International*, v. 156, 111303, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111303>.
- MUSSAGY, C. U.; REMONATTO, D.; PICHELI, F. P.; PAULA, A. V.; HERCULANO, R. D.; SANTOS-EBINUMA, V. C.; FARIAS, R. L.; ONISHI, B. S. D.; RIBEIRO, S. J. L.; PEREIRA, J. F. B.; JUNIOR, D. P. A look into *Phaffia rhodozyma* biorefinery: From the recovery and fractionation of carotenoids, lipids and proteins to the sustainable manufacturing of biologically active bioplastics. *Bioresource Technology*, v. 362, 127785, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127785>.

MYRTSI, E. D.; KOULOCHERI, S. D.; EVERGETIS, E.; HAROUTOUNIAN, S. A. Agro-industrial co-products upcycling: Recovery of carotenoids and fine chemicals from Citrus sp. juice industry co-products. *Industrial Crops and Products*, v. 186, 115190, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115190>.

NASS, P. P.; DO NASCIMENTO, T. C.; FERNANDES, A. S.; CAETANO, P. A.; DE ROSSO, V. V.; JACOB-LOPES, E.; ZEPKA, L. Q. Guidance for formulating ingredients/products from *Chlorella vulgaris* and *Arthrospira platensis* considering carotenoid and chlorophyll bioaccessibility and cellular uptake. *Food Research International*, v. 157, 111469, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111469>.

NDAYISHIMIYE, J.; CHUN, B. S. Optimization of carotenoids and antioxidant activity of oils obtained from a co-extraction of citrus (Yuzu ichandrin) by-products using supercritical carbon dioxide. *Biomass and Bioenergy*, v. 106, p. 1-7, 2017. doi: [10.1016/j.biombioe.2017.08.014](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.08.014)

NETLAK, P.; BOONRUANGROD, R.; AMPOMAH-DWAMENA, C.; ALLAN, A. C.; IMSABAI, W. β -Carotene and lutein accumulation, and carotenoid biosynthetic gene expression during fruit development and fruit ripening of A genome banana. *Scientia Horticulturae*, v. 307, 111484, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2022.111484>.

OUYANG, M.; HUANG, Y.; WANG, Y.; LUO, F.; LIAO, L. Stability of carotenoids and carotenoid esters in pumpkin (*Cucurbita maxima*) slices during hot air drying. *Food Chemistry*, v. 367, 130710, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130710>.

PALIWAL, C.; REHMANJI, M.; SHAIKH, K. M.; ZAFAR, S. U.; JUTUR, P. P. Green extraction processing of lutein from *Chlorella saccharophila* in water-based ionic liquids as a sustainable innovation in algal biorefineries. *Algal Research*, v. 66, 102809, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2022.102809>.

PELLATI, F.; ORLANDINI, G.; PINETTI, D.; BENVENUTI, S. HPLC-DAD and HPLC-ESI-MS/MS methods for metabolite profiling of propolis extracts. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 55, n. 5, p. 934-48, 2011. doi: [10.1016/j.jpba.2011.03.024](https://doi.org/10.1016/j.jpba.2011.03.024).

ROCHA, D. S.; REED, E. Pigmentos Naturais em Alimentos e sua Importância para a Saúde. *Revista EVS- Revista de Ciências Ambientais e Saúde*, v. 41, n. 1, p. 76-85, 2014. doi: [http://dx.doi.org/10.18224/est.v41i1.3366](https://dx.doi.org/10.18224/est.v41i1.3366).

ROŠUL, M.; ĐERIC, N.; MIŠAN, A.; POJIC, M.; ŠIMURINA, O.; HALIMI, C.; NOWICKI, M.; CVETKOVIĆ, B.; MANDIĆ, A.; REBOUL, E. Bioaccessibility and uptake by Caco-2 cells of carotenoids from cereal-based products enriched with butternut squash (*Cucurbita moschata* L.). *Food Chemistry*, v. 385, 132595, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132595>.

SALAZAR-GONZÁLEZ, C. Y.; STINCO, C. M.; RODRÍGUEZ-PULIDO, F. J.; DÍAZ-MORENO, C.; FUENMAYOR, C.; HEREDIA, F. J.; GONZÁLEZ-MIRET, M. L. Characterization of carotenoid profile and α -tocopherol content in Andean bee pollen influenced by harvest time and particle size. *LWT*, v. 170, 114065, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114065>.

SCHWEIGERT, F. J. Metabolism of carotenoids in mammals. In: Britton G, Liaaen-Jensen S, Pfander H (Eds.), *Carotenoids: Biosynthesis and Metabolism*, v. 3, Birkhauser Verlag, Basel, 1998. p. 249-284.

SILVA, D. S. N.; SILVA, M. S.; COELHO, T. L. S.; DANTAS, C.; JÚNIOR, C. A. L.; CALDAS, N. M.; VIEIRA, E. C. Combining high intensity ultrasound and experimental design to improve carotenoid extraction efficiency from Buriti (*Mauritia flexuosa*). *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 88, 106076, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106076>.

SINGH, J.; METRANI, R.; JAYAPRAKASHA, G. K.; CROSBY, K. M.; JIFON, J. L.; RAVISHANKAR, S.; BRIERLEY, P.; LESKOVAR, D. L.; TURINI, T. A.; SCHULTHEIS, J.; COOLONG, T.; GUAN, W.; PATIL, B. S. Profiling carotenoid and sugar contents in unique Cucumis melo L. cultigens harvested from different climatic regions of the United States. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 106, 104306, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104306>.

SHARMA, M.; HUSSAIN, S.; SHALIMA, T.; AAV, R.; BHAT, R. Valorization of seabuckthorn pomace to obtain bioactive carotenoids: An innovative approach of using green extraction techniques (ultrasonic and microwave-assisted extractions) synergized with green solvents (edible oils). *Industrial Crops and Products*, v. 175, 114257, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114257>.

SONG, Y.; ZHU, X.; WANG, B.; IBRAR, M.; HU, Z.; LI, S.; YANG, X. Overexpression of the KAS III-like gene YxwZ3 increases carotenoids production in *Aurantiochytrium* sp. SZU445. *Industrial Crops and Products*, v. 187, Part B, 115435, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115435>.

SOUZA, C. S.; DAOOD, H. G.; DUAH, S. A.; VINOGRADOV, S.; PALOTÁS, G.; NEMÉNYI, A.; HELYES, L.; PÉK, Z. Stability of carotenoids, carotenoid esters, tocopherols and capsaicinoids in new chili pepper hybrids during natural and thermal drying. *LWT*, v. 163, 113520, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113520>.

TAMMINEN, J.; HOLAPPA, J.; GRADOV, D. V.; KOIRANEN, T. Scaling up continuous ultrasound-assisted extractor for plant extracts by using spinach leaves as a test material. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 90, 106171, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106171>.

TIWARI, S.; UPADHYAY, N.; SINGH, A. K. Stability assessment of emulsion of carotenoids extracted from carrot bio-waste in flaxseed oil and its application in food model system. *Food Bioscience*, v. 47, 101631, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.101631>.

TSAI, T-H.; LIN, J-Y.; NG, I-S. Cooperation of phytoene synthase, pyridoxal kinase and carbonic anhydrase for enhancing carotenoids biosynthesis in genetic *Chlamydomonas reinhardtii*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 137, 104184, 2022. doi: [10.1016/j.jtice.2021.104184](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.104184)

UQUICHE, E.; MILLAO, S.; DEL VALLE, J. M. Extrusion affects supercritical CO₂ extraction of red pepper (*Capsicum annuum* L.) oleoresin. *Journal of Food Engineering*, v. 316, 110829, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110829>.

VARELA, J. C.; PEREIRA, H.; VILA, M.; LEÓN, R. Production of carotenoids by microalgae: Achievements and challenges. *Photosynthesis Research*, v. 125, n. 3, p. 423-36, 2015. doi: 10.1007/s11120-015-0149-2

VILLACÍS-CHIRIBOGA, J.; JACOBS, G.; CAMP, J. V.; ELST, K.; RUALES, J.; MARCILLO-PARRA, V.; BÖHM, V.; BUNEA, A.; CIRLINI, M.; CRAFT, N.; DE MEULENAER, B.; DIAS, M. G.; LAZZARINO, G.; MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; VERSLOOT, P.; MERCADANTE, A. Z.; OLMEDILLA-ALONSO, B.; ORTIZ-ULLOA, J.; STINCO, C. M.; VOORSPOELS, S. Interlaboratory exercise for the analysis of carotenoids and related compounds in dried mango fruit (*Mangifera indica* L.). *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 111, 104616, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104616>.

VOUTILAINEN, S.; NURMI, T.; MURSU, J.; RISSANEN, T. H. Carotenoids and cardiovascular health. *American Journal of Clinical Nutrition*, v. 83, n. 6, p. 1265-1271, 2006. doi: <https://doi.org/10.1093/ajcn/83.6.1265>

XIANG, N.; ZHAO, Y.; WANG, S.; GUO, X. The modulation of light quality on carotenoids in maize (*Zea mays* L.) sprouts. *Food Chemistry: Molecular Sciences*, v. 5, 100128, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fochms.2022.100128>.

XIAO, X.; SHI, L.; DONG, W.; JIN, S.; LIU, Q.; CHEN, W.; CAO, S.; YANG, Z. Ethylene promotes carotenoid accumulation in peach pulp after harvest. *Scientia Horticulturae*, v. 304, 111347, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2022.111347>.

XIE, S-R.; LI, Y.; CHEN, H-H.; LIANG, M-H.; JIANG, J-G. A strategy to promote carotenoids production in *Dunaliella bardawil* by melatonin combined with photoinduction. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 161, 110115, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2022.110115>.

XING, S.; ZHU, H.; ZHOU, Y.; XUE, L.; WEI, Z.; WANG, Y.; HE, S.; ZHANG, H.; GAO, S.; ZHAO, N.; ZHAI, H.; LIU, Q. A cytochrome P450 superfamily gene, IbCYP82D47, increases carotenoid contents in transgenic sweet potato. *Plant Science*, v. 318, 111233, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2022.111233>.

WANG, Y.; SUN, Y.; ZHOU, D.; ZHANG, Q.; PAN, L.; TU, K. Transcriptomics analysis provides insights into metabolisms of sugars and carotenoids of nectarine fruit subjected to different temperature storage. *Scientia Horticulturae*, v. 304, 111262, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2022.111262>.

WU, J.; FAN, J.; LI, Y.; CAO, K.; CHEN, C.; WANG, X.; FANG, W.; ZHU, G.; WANG, L. Characterizing of carotenoid diversity in peach fruits affected by the maturation and varieties. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 113, 104711, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104711>.

YANG, X.; WANG, D.; HONG, J. Carotenoid production from nondetoxified xylose mother liquid or corncob hydrolysate with engineered *Kluyveromyces marxianus*. *Bioresource Technology*, v. 364, 128080, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128080>.

ZIMMER, T. B. R.; MENDONÇA, C. R. B.; ZAMBIAZI, R. C. Methods of protection and application of carotenoids in foods - A bibliographic review. *Food Bioscience*, v. 48, n. 4, 101829, 2022. doi: 10.1016/j.fbio.2022.101829

ZHANG, J.; GUAN, X.; LU, Y.; LIU, Y.; XU, N.; CAI, C.; LI, Q.; LIU, J.; WANG, Y.; LIU, J. Titanium dioxide-mediated fatty acids promoted carotenoid synthesis in *Phaffia rhodozyma* PR106 analyzed whole genome. *Bioresource Technology*, v. 347, 126699, 2022. doi: 10.1016/j.biortech.2022.126699.

ZHAO, D.; LI, C. Multi-omics profiling reveals potential mechanisms of culture temperature modulating biosynthesis of carotenoids, lipids, and exopolysaccharides in oleaginous red yeast *Rhodotorula glutinis* ZHK. *LWT*, v. 171, 114103, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114103>.

ZHENG, W.; YU, S.; ZHANG, W.; ZHANG, S.; FU, J.; YING, H.; PINGCUO, G.; LIU, S.; ZHAO, F.; WU Q, XU Q, MA Z, ZENG X. The content and diversity of carotenoids associated with high-altitude adaptation in Tibetan peach fruit. *Food Chemistry*, v. 398, 133909, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133909>.

PRODUÇÃO DE BIOPRODUTOS POR MEIO DA PIRÓLISE RÁPIDA DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA — DESAFIOS E OPORTUNIDADES

Marcelo Moreira da Costa
Federal University of Viçosa - UFV

Grazieli Viana Tuler
Federal University of Viçosa - UFV
grazituler86@gmail

Lorhan Lima Leal
Federal University of Viçosa - UFV

Kamila Demarques França
Federal University of Viçosa - UFV

Caroline Siconha Souza Pereira
Federal University of Viçosa - UFV

Larissa Soares Silva
Federal University of Viçosa - UFV

Ana Marcia Macedo Ladeira Carvalho
Federal University of Viçosa - UFV

RESUMO

Pelo interesse em fontes energéticas de origem sustentável, renovável e de baixo custo, tem incentivado processos capazes de converter biomassa em produtos que substituem os derivados do petróleo. A pirólise é uma alternativa viável, capaz de converter biomassa lignocelulósica em produtos líquidos (bio-óleo), sólidos e gasosos. O interesse no bio-óleo vem crescendo, pois ele pode ser utilizado para substituir os combustíveis tradicionais, além de ser usado como matéria-prima para química fina. No entanto, o bio-óleo é altamente oxigenado, apresenta baixa densidade energética e baixa estabilidade química. Para atenuar estes problemas ele pode ser processado para a eliminação dos compostos oxigenados. Um método em potencial para alcançar esse objetivo é a pirólise utilizando catalisadores, que além de melhorar a qualidade do bio-óleo, também abranda o processo utilizando menores temperaturas e tempos de reação.

Palavras-chave:

Combustível; Biomassa lignocelulósica;
Pirólise; Bio-óleo; Química verde.

ABSTRACT

The interest in energy sources of sustainable origin, renewable and low cost, has encouraged processes capable of converting biomass into products that replace petroleum derivatives. Pyrolysis is a viable alternative, capable of converting lignocellulosic biomass into liquid (bio-oil), solid, and gaseous products. Interest in bio-oil is growing, because it can be used to replace traditional fuels, as well as being used as a feedstock for fine chemicals. However, bio-oil is highly oxygenated, has low energy density and low chemical stability. To mitigate these problems it can be processed to remove the oxygenated compounds. A potential method to achieve this goal is pyrolysis using catalysts, which in addition to improving the quality of the bio-oil, also slows down the process using lower temperatures and reaction times.

Keywords:

*Fuel; Lignocellulosic biomass;
Pyrolysis; Bio-oil; Green chemistry.*

INTRODUÇÃO

Nos últimos séculos, o mundo após a revolução industrial se tornou cada vez mais dependente das fontes de combustíveis fósseis. Atualmente, carvão mineral, petróleo, gás natural são as principais fontes de energia em todo o mundo, bem como, na produção de combustíveis líquidos e produtos químicos. Associado à grande demanda destes produtos, ocorre a emissão de pelo menos 34 Gt CO₂/2020 na atmosfera. Na **Figura 1** ilustra de forma simplificada a perturbação antropogênica do ciclo global CO₂. No entanto, a exploração dos combustíveis fósseis não é ambientalmente amigável, bem como não é sustentável, principalmente pelo incremento da concentração de CO₂ na atmosfera (**Figura 2**). Desde a revolução industrial, as concentrações globais de CO₂ aumentaram rapidamente. Esse impacto pode a curto/médio prazo causar um distúrbio global, resultando na intensificação das mudanças climáticas, já anunciadas (FRIEDLINGSTEIN, 2020).

Certamente, um grande dilema do Século 21, endereçado a civilização moderna é se tornar uma sociedade baseada, em princípios que harmonizem a produção dos bens de consumo e a utilização racional dos recursos naturais de forma sustentável. Nesse contexto, uma das importantes questões, tem como finalidade de reduzir a dependência e o consumo de combustíveis fósseis. Uma das alternativas, por meio de diferentes processos, é adequar a produção de energia, combustível líquido e produtos químicos de alto valor agregado, vindo de fontes renováveis, como a biomassa lignocelulósicas (FRIEDLINGSTEIN, 2020).



Figura 1 - Esquema simplificado da perturbação antropogênica do ciclo global CO₂.
Fonte: (FRIEDLINGSTEIN, 2020).



Figura 2- Incremento da concentração de CO₂ na atmosfera.
Fonte: (ATMOSPHERIC CONCENTRATIONS, 2020).

A biomassa é uma fonte renovável que pode ser usada não somente para a produção de calor, energia e combustíveis, mas também para a obtenção de produtos químicos valiosos, ainda hoje produzidos basicamente a partir do petróleo (DHYANI; BHASKAR, 2019; GUEDES *et al.*, 2018). Quando as ligações entre as moléculas adjacentes de carbono, hidrogênio e oxigênio são quebradas, a energia química armazenada é liberada (DHYANI; BHASKAR, 2019; MCKENDRY, 2002a). Enquanto, a produção de combustíveis e produtos químicos verdes são temas dos conceitos de biorrefinaria.

A biomassa lignocelulósica de origem florestal é a matéria-prima lenhosa de grande disponibilidade, recurso renovável, sendo reconhecida como a única fonte de carbono amplamente disponível em valores semelhantes às fontes de petróleo e do carvão mineral (CHERUBINI, 2010). Segundo a FAO 2020 as estimativas das reservas, i.e., do estoque CO₂ florestal é de cerca de 2,4 Tri t CO₂ (**662 Gt C, ou cerca de 163 t C/ha**), incluindo biomassa viva e a serapilheira, bem como, a matéria orgânica do solo. Essa biomassa consiste em carboidratos, lignina, ácidos graxos, lipídeos e outros. Em particular, os carboidratos e a lignina, são as frações dominantes, sendo as maiores fontes naturais de carbono globalmente (FAO, 2020).

A comunidade científica acredita que em um futuro próximo grandes volumes de biomassa devem ser processados para produzir biocombustíveis, juntamente com bioprodutos valiosos, que serão cada vez mais usados para substituir combustíveis e produtos químicos produzidos obtidos de fontes fósseis. Uma das tecnologias que despontam são os tratamentos térmicos da biomassa. Entre os mesmos, a pirólise rápida da biomassa lignocelulósica ganha destaque, pois converte matéria-prima de baixo custo, em produtos de alto valor agregado e ao mesmo tempo pode gerar energia elétrica reduzindo os custos operacionais (DHYANI, 2018).

1.1 Caracterização da biomassa lignocelulósica

A composição da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos de pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado devido à proporção dos componentes que o constituem (PÉREZ, 2004). A fim de alcançar altos rendimentos de bio-óleo de pirólise rápida, é necessário preparar a matéria-prima de biomassa sólida, para que possa facilitar as taxas de transferência de calor necessárias. No entanto, o tipo de matéria-prima também desempenha um grande papel para alcançar um maior rendimento de bio-óleo (ISAHAK *et al.*, 2012).

Os vários tipos de biomassa contêm diferentes composições de componentes principais, ou seja, celulose, hemiceluloses e lignina. A composição elementar (C, H, O, N e S), teor de cinzas, teor de umidade e maior valor de aquecimento (HHV) são determinados para estudar a capacidade da biomassa em produzir bio-óleo de alto valor (ISAHAK *et al.*, 2012). Os principais componentes da biomassa lignocelulósica são apresentados na **Figura 3**.

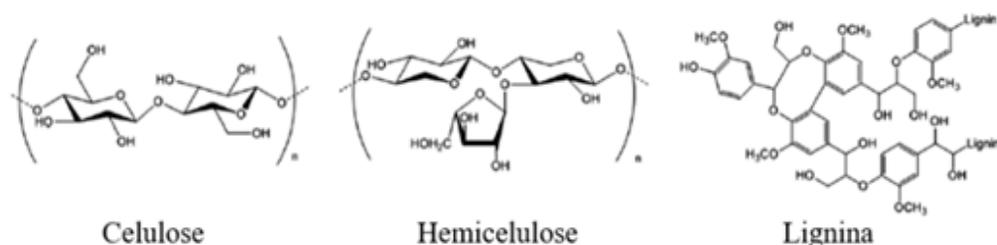


Figura 3- Componentes majoritários da biomassa lignocelulósica.
Fonte: Adaptado (SILVA, 2020).

A composição e as proporções destes componentes variam de acordo com a espécie vegetal, além de serem influenciadas por fatores biológicos como diferenças genéticas dentro de uma mesma espécie e condições de crescimento (**Tabela 1**). Suas diferentes estruturas químicas proporcionam reatividades distintas, tornando a composição relativa de celulose, hemiceluloses e lignina presentes na biomassa, um fator crucial para o processo de pirólise (CARRIER *et al.*, 2011). A presença de compostos inorgânicos no bio-óleo influencia o uso subsequente do mesmo, por exemplo, as espécies de metais alcalinos e alcalino-terrosos também estão associadas ao envelhecimento acelerado do bio-óleo; contribuindo assim para modificações nas propriedades físicas durante o armazenamento (HOEKSTR *et al.*, 2009).

Composição	Coníferas (% em peso seco)	Folhosas (% em peso seco)	Bambu (% em peso seco)
Celulose	50-45	55-40	50-40
Hemiceluloses	35-25	40-24	25-20
Lignina	35-25	25-18	24-17

Tabela 1- Tipo de biomassa para produzir bio-óleo
Fonte: Adaptado (CARRIER, 2011; KLEINE; FOELKEL, 2012).

1.1.1 Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n (**Figura 4**) principal componente da parede celular dos vegetais (38-50%), é um polissacarídeo de alto peso molecular que consiste de uma longa cadeia linear de repetidas unidades de D-glicose (10.000) unidas por ligações glicosídicas β-1,4 que, por sua vez, tendem a se degradar a elevadas temperaturas (HAMEED *et al.*, 2019).

A degradação majoritária da celulose ocorre em torno de 240-390°C. É a principal matéria-prima para formação de novas moléculas via pirólise rápida, como por exemplo o Furfural, 5-hidroximetilfurfural, hidroxiacetona e acetaldeído são compostos relativamente abundantes nos produtos da pirólise rápida da celulose (WANG; LUO, 2017; ALMEIDA, 2008).

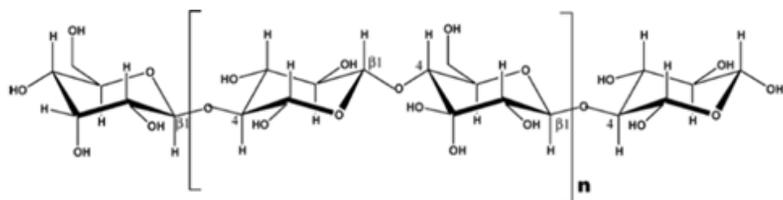


Figura 4- Estrutura química da celulose
Fonte: Adaptado (SILVA, 2020)

1.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses ($C_5H_8O_4$)_n (**Figura 5**) constituem de 24-40% da biomassa lignocelulósica e distribuem-se transversalmente em camadas ao longo da parede celular, constituindo um retículo entre celulose e lignina em toda a estrutura da biomassa (WANG; LUO, 2017). Enquanto a celulose é constituída apenas de glicose em sua estrutura, as hemiceluloses possuem uma composição heteropolissacarídica, ou seja, uma mistura de vários monossacarídeos polimerizados, também denominadas como polioses. Possuem estruturas complexas, baixo grau de polimerização (100-200 unidades) e peso molecular inferior se comparado ao da celulose (MOHAN *et al.*, 2006).

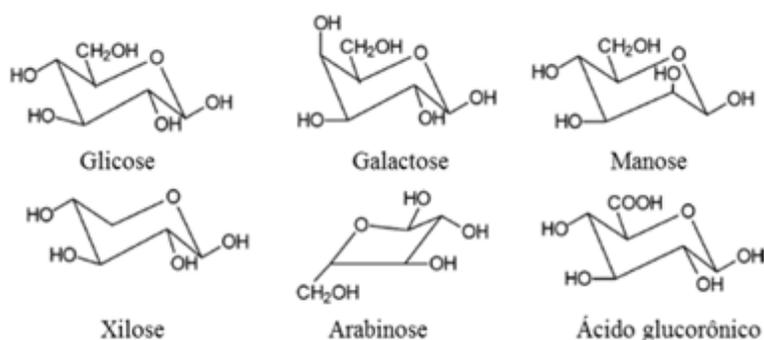


Figura 5- Estrutura química fundamental dos principais componentes das hemiceluloses.

Fonte: Adaptado (MOHAN *et al.*, 2006).

A degradação das hemiceluloses ocorre entre 160 e 360°C e fornece produtos similares aos obtidos na pirólise da celulose. Sendo assim, os mecanismos

empregados para descrever a decomposição da celulose também se aplicam para a decomposição das hemiceluloses (SANTOS, 2011; VAMVUKA *et al.*, 2003). Os principais produtos formados na sua degradação são açúcares monoméricos, ácido acético e furfural (SÁNCHEZ, 2009; GARROTE *et al.*, 1999).

1.1.3 Lignina

A lignina (**Figura 6**) é um heteropolímero amorfo, que não possui uma estrutura química completamente conhecida, insolúvel em água. Possui estrutura polifenólica altamente ramificada, suas cadeias se distribuem em todas as direções e formam uma estrutura macromolecular tridimensional, diferentemente da estrutura linear da cadeia da celulose.

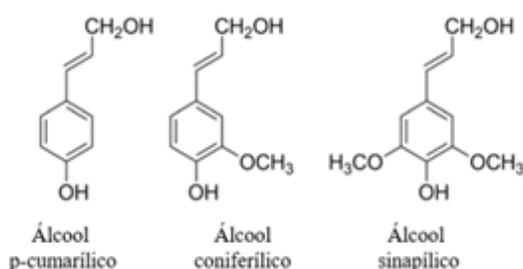


Figura 6- Principais álcoois precursores da estrutura da lignina.

Fonte: Adaptado (Brown; Wang, 2017).

A degradação da lignina ocorre de forma gradual entre 200 e 850°C (VAMVUKA *et al.*, 2003). Os produtos da pirólise da lignina são quase que exclusivamente fenóis, sendo estes mais complexos do que os fenóis produzidos na pirólise da celulose e hemiceluloses (SILVA, 2020).

Os componentes orgânicos da biomassa pirolisam ou degradam em taxas diferentes e por mecanismos e vias diferentes. A lignina se decompõe em uma faixa de temperatura mais ampla em comparação com a celulose e as hemiceluloses, que se degradam rapidamente em faixas de temperatura mais estreitas, daí a aparente estabilidade térmica da lignina durante a pirólise. Cada um destes componentes depende dos parâmetros do processo, de acordo com a temperatura do reator (pirólise), a taxa de aquecimento da biomassa e a pressão (DEMIRBAS, 2002).

As taxas de degradação máxima também aumentam com a elevação das taxas de aquecimento. Como as reações de pirólise são endotérmicas, a velocidade máxima de conversão aumenta com o acréscimo da disponibilidade de energia fornecida ao sistema reacional (XAVIER, 2016). Cada componente se degrada de forma distinta em faixas de temperaturas diferentes visto que as suas proporções, estruturas e a forma como interagem variam de um macrocomponente para outro, resultando, desta forma, em curvas com características distintas.

É importante ressaltar que a decomposição da biomassa lignocelulósica se deve principalmente à degradação das hemiceluloses e da celulose. As hemiceluloses possuem grau de polimerização baixo e por isso são mais instáveis termicamente (BASU, 2010). Já a celulose possui maior estabilidade térmica que as hemiceluloses em função da sua estrutura molecular longa, ordenada e estável.

1.1.4. Outros subcomponentes da biomassa

Além dos principais macrocomponentes, a biomassa é composta por pequenas quantidades de extrativos. Os extrativos orgânicos podem ser extraídos por solventes polares (água, cloreto de metileno, álcool) ou apolares (tolueno, hexano). Exemplos de extrativos incluem óleos, ceras, resinas, proteínas, açúcares simples, amidos, pigmentos e óleos essenciais (WANG; LUO, 2017; MOHAN *et al.*, 2006).

As diferentes biomassas lignocelulósicas apresentam também um pequeno conteúdo mineral, que ao final do processo de pirólise resulta na fração inorgânica. Segundo Wang e Luo (2017), os principais sais inorgânicos das plantas, apresentam teor e composição bastante variada, de acordo com a biomassa lignocelulósica e o site de onde tem origem.

Sabe-se que os extrativos começam a pirolisar antes mesmo que as hemiceluloses, sendo a sua faixa de degradação térmica parcialmente sobreposta pelas hemiceluloses (RAVEENDRAN *et al.*, 1996). Assim, com a decomposição simultânea de alguns dos constituintes da biomassa, o pico de degradação dos extrativos desloca o pico das hemiceluloses, de modo que a sobreposição desses dois picos resultasse em uma curva mais pronunciada que a da celulose. O pico de decomposição da lignina, molécula termicamente mais estável, ocorre sobreposto a esses dois (SILVA, 2020).

1.2 Processo de conversão de biomassa

Existem basicamente quatro métodos de conversão termoquímica da biomassa: a pirólise, a liquefação, gaseificação e a combustão. Cada um desses processos conduz a um conjunto de produtos, e utilizam diferentes configurações de equipamentos, operando de modo particular (SANTOS, 2013). Os principais processos termoquímicos disponíveis para a conversão da biomassa são combustão, gaseificação e pirólise, conforme apresentado na **Figura 7**.

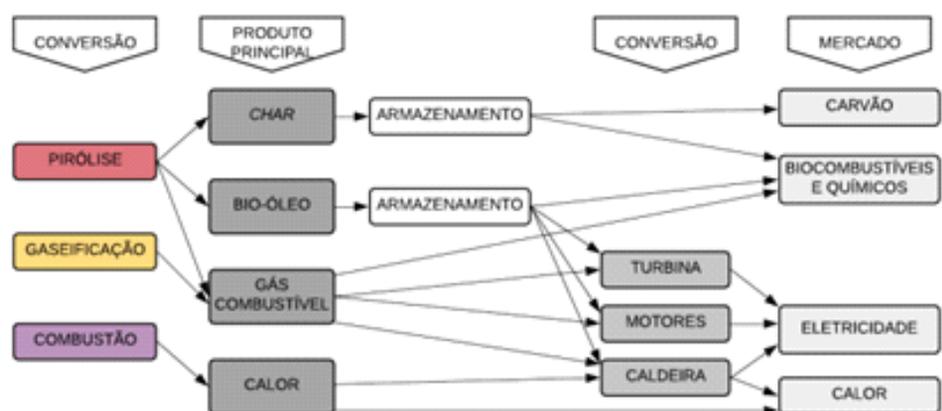


Figura 7- Processos e principais produtos da conversão térmica de biomassa.
Fonte: Adaptado (BRIDGWATER, 2012).

Os processos de pirólise e liquefação da biomassa são os que proporcionam produtos em forma líquida diretamente. A gaseificação, a pirólise e a carbonização, esta última também conhecida como pirólise lenta, podem ser consideradas variações de um mesmo processo.

A composição e rendimento dos líquidos condensados variam de acordo com a tecnologia utilizada, ou seja, os líquidos condensados a partir da fase gasosa do processo de carbonização apresentam composição e rendimento diferente quando comparado com aqueles obtidos pelo processo de pirólise rápida, a vácuo, entre outros. O tipo e características físico-químicas de biomassa são também variáveis que influenciam as características e rendimentos dos líquidos condensados.

O líquido pirolítico é conhecido por vários nomes, tais como: óleo de pirólise, bio-óleo bruto, bio-combustível, líquidos de madeira, óleo de madeira, líquido condensado da fumaça, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso, ácido pirolenhoso (ALMEIDA, 2008).

Dentre os diversos processos termoquímicos disponíveis para a conversão de biomassas em combustíveis, a pirólise rápida se destaca como uma alternativa promissora e relativamente simples, em que a biomassa é convertida, na ausência total ou parcial de oxigênio, em um produto líquido (bio-óleo), gases não condensáveis e um produto sólido, i.e., carvão vegetal (BRIDGWATER, 2012).

A pirólise se difere da combustão e da gaseificação por ser um processo em que a degradação térmica de um material sólido ocorre formando carvão, bio-óleo e gases não condensáveis, e a depender das condições operacionais do reator, um deles pode ter o rendimento maximizado (SILVA, 2020). O principal objetivo do processo de pirólise é a obtenção de produtos com densidade energética superior e propriedades energéticas melhores do que aquelas da biomassa precursora (KIMURA *et al.*, 2009).

2. PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A pirólise é um processo de oxidação-redução na qual uma parte da biomassa lignocelulósica é reduzida a carbono, entretanto, a outra parte, é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários combinam-se entre si para dar moléculas mais complexas tais como ésteres e produtos poliméricos (FELIX *et al.*, 2017).

Nos processos de pirólise, a biomassa lignocelulósica se decompõe por efeito térmico em uma concentração muito baixa ou na ausência de oxigênio à pressão atmosférica. Os diferentes parâmetros do processo, particularmente a taxa de aquecimento e o tempo de residência do vapor, definem três tipos principais de pirólise: lenta, convencional e rápida (PATTIYA, 2018).

A pirólise lenta, também chamada de carbonização, já era praticada no início do século XX, quando era usada para produzir carvão de serragem de madeira e um subproduto líquido denominado ácido pirolenhoso. A pirólise convencional, com taxas de aquecimento intermediárias, produz aproximadamente as mesmas quantidades de alcatrão, carvão e líquido. Muitas unidades comerciais atualmente operam seguindo este modo que tenta maximizar o carvão.

A pirólise rápida produz uma mistura de gases ricos em hidrocarbonetos, um líquido oleoso composto por centenas de compostos orgânicos oxigenados (bio-óleo) e um resíduo sólido rico em carbono (carvão ou char), como ilustrado na **Figura 8**.

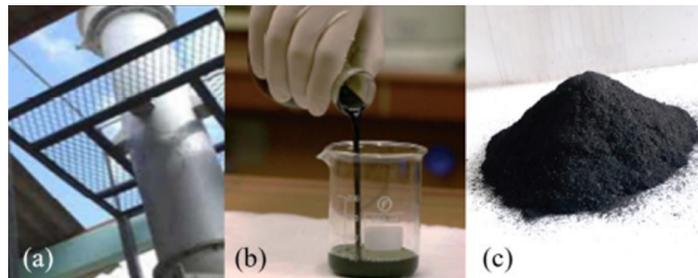


Figura 8 - Principais produtos obtidos no processo de pirólise: (a) gases, (b) bio-óleo e (c) finos de carvão (char).

Fonte: Adaptado (SILVA, 2020).

Usualmente, esses três produtos são sempre produzidos na pirólise, mas as proporções podem ser variadas em uma ampla faixa pelo ajuste dos parâmetros do processo. Temperaturas de processo mais baixas e tempos de residência mais longos favorecem a produção de carvão. Altas temperaturas e tempos de residência mais longos aumentam a conversão de biomassa em gás, enquanto temperaturas intermediárias e tempos de residência de vapor mais curtos são condições ótimas para a produção de líquidos. A **TABELA 2** mostra as principais condições operacionais dos diferentes tipos de pirólise e a proporção dos principais produtos (BRIDGWATER, 2012).

Identificação Pirólises	Condições Temperatura e Tempo	Bio-Óleo (% p/p)	Carvão (% p/p)	Gases (% p/p)
Rápida	~ 500-550°C @ ~ 1 s	75	12	13
Intermediária	~ 500°C @ ~ 10-30 s	50	25	25
Carbonização (lenta)	~ 400°C @ dias	20	45	35
Gaseificação	~ 650-900°C	5	10	85
Torrefação (lenta)	~ 240-290°C @ ~ 10-60 min	< 5	80	20

TABELA 2- Condições operacionais dos diferentes tipos de pirólise e a proporção dos principais produtos

Fonte: Adaptado (BERTERO; SEDRAN, 2015; YIN *et al.*, 2018)

A pirólise rápida, com altas taxas de aquecimento e resfriamento rápido a vapor, permite minimizar as reações de craqueamento e repolimerização secundárias. Operando em temperaturas entre 500 e 550°C, maximiza os rendimentos da fração líquida (entre 60 e 80% em peso) sendo a melhor alternativa para produção de bio-óleo. Com a temperatura cerca de 650°C, os rendimentos de gás podem aumentar em até aproximadamente 80% em peso. Após o resfriamento e condensação, um líquido marrom escuro é formado com um poder calorífico de cerca de metade do óleo combustível convencional. Embora esteja relacionado aos processos tradicionais de pirólise para fazer carvão, a pirólise rápida é um processo avançado que é cuidadosamente controlado para fornecer altos rendimentos de bio-óleo.

3. TECNOLOGIAS DISPONÍVEIS DE PIRÓLISE RÁPIDA

O processo de pirólise rápida consiste na recepção, armazenamento e manuseio de biomassa, secagem e moagem, coleta de produto, armazenamento e, quando relevante, atualização. A principal diferença entre as várias tecnologias de pirólise rápida existentes está na concepção dos reatores. Grande parte das pesquisas tem se concentrado em desenvolver e testar diferentes configurações de reatores com diversas biomassas (BRIDGWATER, 2012).

Independentemente da tecnologia adotada, os princípios da pirólise rápida são os mesmos: altas taxas de aquecimento, curto tempo de residência e rápido resfriamento dos voláteis para a obtenção de bio-óleo. As condições básicas de baixa granulometria e baixo teor de umidade também devem ser atendidas pela biomassa (SILVA, 2020). Os requisitos no projeto e operação de um processo de pirólise rápida são a transferência de calor e a remoção de carvão, pois o carvão e as cinzas são cataliticamente ativos (BRIDGWATER, 2012).

As principais tecnologias utilizadas são leitos fluidizados borbulhantes; leitos fluidizados circulantes; reatores de leito fixo; cone rotativo; ablativos, rosca sem fim; e outros modelos estão sendo estudados em plantas piloto (DHYANI; BHASKAR, 2018; BRIDGWATER, 2012).

O reator tem grande importância em um processo de pirólise rápida, embora apresente cerca de 10-15% do custo de capital total de um sistema integrado; a maior parte da pesquisa e desenvolvimento se encontra no teste de diferentes configurações de reatores e em uma variedade de matérias-primas. A atenção crescente está sendo dada ao controle e melhoria da qualidade da fração líquida, juntamente com a melhoria dos sistemas de coleta do bio-óleo (SIMÃO, 2017). No processo de pirólise, a reação química mediante a qual o material de partida se transforma em produtos, ocorre no reator de pirólise.

Recentemente, maior ênfase vem sendo dada, dentre as tecnologias citadas acima, aos reatores de leitos fluidizados borbulhante com circulação, tendo a vantagem de possuir uma tecnologia bem compreendida que é simples na construção e operação, possuindo um bom controle de temperatura e transferência de calor muito eficiente para partículas de biomassa, provenientes da alta densidade do leito de areia, além de bom rendimento da fração do bio-óleo, em torno de 70 a 75% (BRIDGWATER, 2012). Algumas características particulares desse reator envolvem o fornecimento externo de calor, tempos de residência de sólidos e vapores controlados pelo gás de fluidização e ação efetiva do carvão no craqueamento dos vapores (CARDOSO, 2012).

Bridgwater e Peacocke (2000) fizeram uma extensa revisão das tecnologias e configurações de reatores disponíveis no mundo para pirólise rápida. As configurações mais usadas são os reatores de leito fluidizado, também conhecidos como de leito fluidizado borbulhante direto, os de leito fluidizado borbulhante com circulação. Devido à fácil operação e aumento de escala. Os reatores de leitos fluidizados borbulhante direto (**Figura 9**) possuem algumas características em comum dos reatores de leitos fluidizados borbulhante com circulação (**Figura 10**).

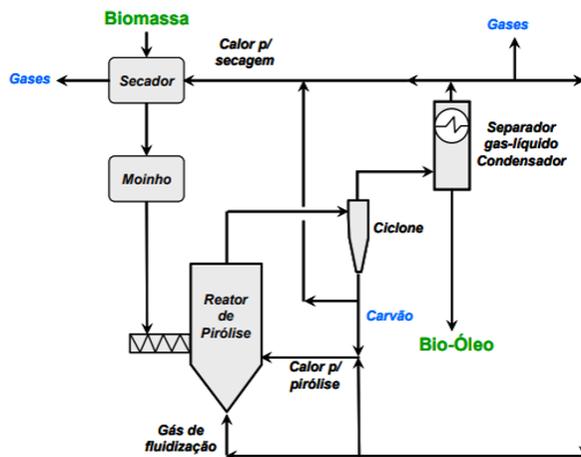
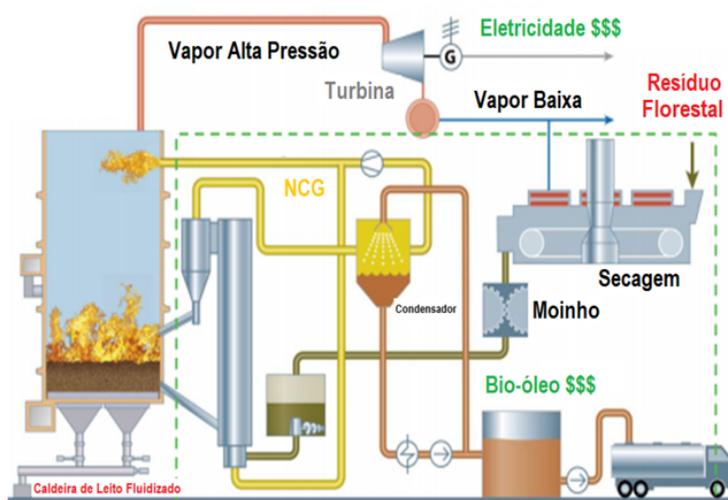


Figura 9- Leitos fluidizados borbulhante direto.
Fonte: ALMEIDA, 2008

Características:

- Construção e operação simples;
 - Bom controle de temperatura;
 - Transferência de calor muito eficiente para partículas de biomassa devido à alta densidade de sólidos;
 - Escala fácil;
 - Tecnologia bem compreendida;
- Desempenho bom e consistente com alto rendimento líquido: de tipicamente 70-75% em peso de madeira em uma base de alimentação seca.



Características:

- Um bom controle de temperatura pode ser alcançado no reator;
 - O tempo de residência para o carvão é quase o mesmo para vapores e gás;
 - Tecnologia bem compreendida;
 - Hidrodinâmica mais complexa;
 - O carvão é mais atrito devido às velocidades mais altas do gás; separação de carvão é por ciclone;
 - Combustão de carvão fortemente integrada em um segundo reator requer controle cuidadoso;
- A transferência de calor em grande escala deve ser comprovada.

Figura 10 - Leitos fluidizados borbulhante com circulação.
Fonte: Adaptado (Integrated Fast Pyrolysis – VTT Technology/Valmet)

4. PIRÓLISE RÁPIDA DE DIFERENTES BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

Na pirólise rápida, a biomassa se decompõe rapidamente, na ausência total com limitações significativas de oxigênio. Um alto rendimento de bio-óleo é obtido com a utilização de uma biomassa com baixo teor de cinzas (BRIDGWATER, 2003). A pirólise rápida ocorre em pequenos tempos, em poucos segundos. Portanto, não só a cinética da reação química, mas também os processos de transferência de calor e massa, bem como os fenômenos de transição de fase, desempenham papéis importantes. A questão crítica é trazer a partícula de biomassa reagente, para a temperatura ideal do processo, e minimizar sua exposição às temperaturas

intermediárias, mais baixas, que favorecem a formação de carvão vegetal. Uma maneira que este objetivo pode ser conseguido é usando partículas pequenas e outra possibilidade é transferir o calor muito rapidamente apenas para a superfície da partícula que entra em contato com a fonte de calor (BRIDGWATER, 2004).

Para produção de líquidos na pirólise rápida, tem-se algumas características que são essenciais, como a alta taxa de aquecimento, com taxas de transferência de calor muito altas na interface de reação de partícula de biomassa, geralmente exigindo uma alimentação de biomassa finamente moída de tipicamente menos de 3mm, pois a biomassa geralmente tem uma baixa condutividade térmica. A temperatura de reação de pirólise deve estar cuidadosamente controlada de cerca de 500°C para maximizar o rendimento líquido para a maior parte da biomassa. Tempos de residência de vapor quente curtos de normalmente menos de 2 segundos para minimizar as reações secundárias, remoção rápida do carvão do produto para minimizar a quebra de vapores, resfriamento rápido dos vapores de pirólise para dar o produto bio-óleo (SANTOS, 2013).

O gás gerado nesse processo é constituído principalmente por monóxido de carbono, hidrogênio, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves. O sólido, que é o bio-carvão, contém matérias-primas minerais e possui várias aplicações como corretivo de solo e agente sequestrador de carbono. Já a fração líquida denominada de bio-óleo, possui alta viscosidade, de coloração marrom escuro e possui uma grande quantidade de componentes orgânicos e água (WANG *et al.*, 2013).

Compostos específicos podem ser extraídos do líquido pirolítico para o mercado. O bio-óleo formado pode ser usado como combustível para geração de energia e vapor. Os gases formados são constituídos de uma mistura de baixa energia, entretanto podem ser usados como combustíveis e em alguns casos como fonte de energia elétrica ou outro produto de valor agregado (SIMÃO, 2017). O carvão deve ser separado dos produtos finais e pode ser comercializado ou utilizado como fonte de energia. Dessa forma, plantas de pirólise de biomassa devem possuir um eficiente sistema de separação (CARDOSO, 2012).

Atualmente, os países desenvolvidos têm dado maior atenção em relação a pirólise para obtenção de produtos presente no bio-óleo, devido a elevada densidade energética e potencial para substituir combustíveis líquidos derivados do petróleo, bem como, na produção de produtos químicos de alto valor agregado (SANTOS, 2013). Esta prática começa a ganhar destaque com a implementação comercial de produtos químicos e combustíveis líquidos, obtidos a partir da pirólise de diversos resíduos agroindustriais (ROCHA *et al.*, 2004).

4.1 Efeitos dos diferentes tipos de biomassa lignocelulósica

A biomassa é todo recurso renovável advindo de matéria orgânica de origem animal ou vegetal, e seus derivados, que pode ser utilizado na produção de energia (YOKOYAMA; MATSUMURA, 2008). Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar, sendo convertida em energia química, por meio da fotossíntese (ANEEL, 2005).

O Brasil possui uma grande variedade de biomassas lignocelulósicas com potencial para aproveitamento energético e químico em larga escala, a exemplo dos resíduos

de serraria, da exploração florestal e uma grande quantidade de resíduos agrícolas (MACÊDO, 2012).

A biomassa lignocelulósica constitui a maior fonte de carboidratos naturais do mundo. A dificuldade de converter a biomassa lignocelulósica em insumos químicos é atribuída às suas características químicas e morfológicas, que faz com que cada produto tenha uma característica diferente. Esses materiais lignocelulósicos são constituídos de fibras de celulose envolvidas em uma matriz amorfa de polioses e lignina. Essa matriz amorfa age como uma barreira natural ao ataque de micro-organismos e/ou enzimas e torna esses materiais estruturalmente rígidos e pouco reativos (SANTOS, 2012). A **Tabela 3** representa o rendimento dos produtos da pirólise de diferentes biomassas.

Biomassa	Temperatura de pirólise (°C)	Bio-óleo (%)	Biocarvão (%)	Gases (%)
Torta de macaúba	400	21,1	32,4	46,5
	600	10,4	27,5	62,1
Casca de arroz	400	56	34	10
	600	46	31	23
Caule de milho	400	49	33	18
	600	47	27	26
Casca de amendoim	400	17,8	41,4	40,8
	600	18,5	35,4	46,1
Sabugo de milho	400	14,6	54,4	31
	600	13,2	50,9	35,9

TABELA 3: Rendimento dos produtos da pirólise de diferentes biomassas.
Fonte: TEÓFILO *et al.*, 2019

Os materiais lignocelulósicos são normalmente classificados, de acordo com sua composição química, propriedades físicas, químicas e mecânicas, em (FENGEL; WEGENER, 2011):

- i. Materiais fibrosos do tipo madeira, que podem ser de origem resinosa (gimnosperma);
- ii. Materiais fibrosos do tipo madeira, que podem ser de origem folhosa (angiosperma);
- iii. Materiais não lenhosos, principalmente materiais herbáceos como os lignocelulósicos.

4.2 Parâmetros de reação de pirólise

Os principais parâmetros de pirólise que afetam, fortemente o rendimento e as propriedades dos bioprodutos tanto da fase gasosa, quanto na fase líquida ou mesmo na fase sólida são listados a seguir:

a) Tamanho de partícula de alimentação

A dimensão das partículas exerce grande influência sobre as frações dos produtos obtidos. Um aumento no tamanho das partículas gera o aumento do gradiente de temperatura dentro da partícula (ENCINAR *et al.*, 1996). Assim considera-se que a temperatura no interior da partícula é inferior à da superfície, possibilitando o aumento do rendimento em carvão e minimizando as quantidades de bio-óleo e dos gases (Li; ZHANG, 2005).

b) Temperatura

A temperatura tem um impacto significativo sobre o processo de pirólise. Temperaturas baixas possibilitam um maior tempo de permanência do vapor no processo favorecendo a produção de carvão. Temperaturas mais altas propiciam um processo pirolítico mais rápido e favorecem a produção do bio-óleo (KABIR; HAMEED, 2017).

c) Taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento influencia na produção e composição dos produtos da pirólise, contudo, apenas a mesma não define os produtos formados. A sua influência está diretamente relacionada a temperatura e o tempo de residência. Taxas de aquecimentos mais rápidas, com temperaturas moderadas e tempos de residência baixos favorecem a formação de líquido, enquanto taxas de aquecimento baixas, com temperaturas moderadas e tempos de residência altos favorecem a formação de carvão (BASU, 2010).

d) Tempo de residência

Um aumento no tempo de residência propicia uma maior despolimerização da estrutura da biomassa lignocelulósica e do resíduo já formado, aumentando a volatilização de gases primários de menor peso molecular e, conseqüentemente, aumentando o rendimento da fração gasosa e diminuindo a proporção da fração sólida, não se verificando influência significativa sobre o rendimento do bio-óleo (FAGBEMI; KHEZAMI; GAPART, 2001).

e) Tipo de biomassa

Os tipos de matéria-prima podem desempenhar um grande papel para produzir maior rendimento de bio-óleo por causa da composição diferente na biomassa conforme Item 4.1.

f) Catalisador

O efeito da presença do catalisador na reação de pirólise também é bem estudado pelos pesquisadores. Sua importância tem relação com as transformações que a biomassa sofrerá durante o processo. O tipo de catalisador utilizado pode favorecer uma via de reação na pirólise. Direcionam a qualidade e quantidade dos produtos da biomassa em função do processo pirolítico utilizado. A variação do fluxo de gás de arraste possibilita tempos de residência diferentes para os gases primários produzidos originando produtos diferentes (KABIR; HAMEED, 2017).

5. BIO-ÓLEO

O bio-óleo é um líquido ácido de característica polar, coloração marrom escura, quase negra com odor característico de fumaça. É constituído por uma mistura complexa de moléculas de diferentes tamanhos, passíveis de condensação, que possui uma composição elementar semelhante à da biomassa que o originou (BRIDGWATER, 2003).

Os líquidos da pirólise de biomassa diferem, significativamente dos combustíveis à base de petróleo nas propriedades físicas e na composição química. O bio-óleo é tipicamente rico em água e sólidos, ácidos, têm um valor de aquecimento de cerca de metade dos óleos minerais e são instáveis quando aquecidos, especialmente no ar (LEHTO, 2013).

Os líquidos de pirólise podem ser produzidos com uma variedade de processos, cada um com suas características particulares. As propriedades incomuns dos líquidos devem, portanto, ser levadas em consideração cuidadosa na determinação das qualidades do óleo combustível e aplicações químicas para os líquidos. Para aplicações como combustível, o presente consenso dos usuários finais sobre propriedades líquidas significativas para aplicações de combustão são estabilidade, homogeneidade, valor de aquecimento inferior da água, viscosidade, densidade do líquido, teor de sólidos e, em certa medida, composição química (ALMEIDA, 2016).

Do ponto de vista ambiental, o bio-óleo é um combustível limpo e apresenta várias vantagens sobre os combustíveis fósseis a saber:

- (a) é neutro em relação às emissões de CO₂;
- (b) não são geradas emissões de SO_x, uma vez que a biomassa lignocelulósica contém quantidades insignificantes de enxofre; além disso,
- (c) os biocombustíveis geram pelo menos 50% menos emissões de NO_x do que o óleo diesel (ISLAM *et al.*, 2010; DEMIRBAS, 2004; PÜTÜN, 2002).

O bio-óleo pode ser produzido em pequenas plantas de pirólise rápida perto da fonte de matéria-prima, onde a biomassa de baixa densidade é convertida num líquido muito mais denso e livre de cinzas. Desta forma, pode ser transportado, economicamente, para uma central de processamento onde seria gaseificado a gás de síntese para produção de combustíveis líquidos (BRIDGWATER, 2004; DE SOUZA SILVA *et al.*, 2019).

Além da utilização do bio-óleo para combustível o mesmo também pode ser utilizado como fonte de insumos químicos. Muitos produtos químicos obtidos são possibilidades atraentes devido ao valor agregado muito mais elevado em comparação com os combustíveis produzidos (BRIDGWATER, 2003)

5.1 Características gerais do bio-óleo

A composição do bio-óleo depende da composição e origem do material de alimentação, temperatura de pirólise, tempo de residência, taxas de aquecimento, sistema de coleta e condições de armazenamento. A composição química do bio-

óleo é muito complexa e, em geral, é composta por água, compostos orgânicos e uma pequena quantidade de cinzas. Os componentes orgânicos consistem principalmente em álcoois, furanos fenóis, aldeídos e ácidos orgânicos (GARCIA-PEREZ *et al.*, 2007).

O bio-óleo é uma mistura homogênea de uma fase aquosa e uma fase não aquosa de compostos. A fase aquosa consiste em compostos orgânicos oxigenados de baixo peso molecular. A fase não aquosa consiste em oxigenados de alto peso molecular, aromáticos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (WILLIAMS; NUGRANAD, 2000). O teor de água é uma questão importante no processo de produção de bio-óleo. A elevada quantidade de água presente no bio-óleo é um dos principais inconvenientes para a sua utilização como combustível. As características particulares do bio-óleo precisam ser levadas em consideração da biomassa utilizada e a depender da aplicação. Algumas delas são apresentadas no **Quadro 1**.

Características	Causa	Efeito
Acidez ou baixo pH	Ácidos orgânicos derivados da degradação dos biopolímeros.	Corrosão de tanques e tubulações.
Envelhecimento	Ocorrência de reações secundárias incluindo reações de polimerização.	Aumento da viscosidade em função das reações secundárias; possível separação de fases.
Metais alcalinos (Cinzas)	Praticamente todos os metais alcalinos estão presentes no char, então isso não é um grande problema. Elevada presença de cinzas	Envenenamento do catalisador; deposição de sólidos em combustão; erosão e corrosão; formação de incrustações; danos a equipamentos.
Char	Separação incompleta de sólidos.	Envelhecimento do bio-óleo; sedimentação; inativação do catalisador; incrustação; contaminação por metais alcalinos.
Viscosidade	Separação incompleta de char durante o processo.	Viscosidade elevada e que tende a aumentar com o tempo; alto custo de bombeamento.
Razão H/C	Composição química do bio-óleo. Reações de envelhecimento.	Etapa de refinamento para hidrocarbonetos é mais difícil.
Miscibilidade com hidrocarbonetos muito baixa	A biomassa possui baixa razão H/C e os produtos de degradação térmica reproduzem essa proporção.	Não se mistura com hidrocarbonetos, tornando mais difícil a integração em uma refinaria.
Elevado teor de oxigênio	Natureza altamente oxigenada do bio-óleo.	Baixa estabilidade; baixa miscibilidade com hidrocarbonetos; baixo poder calorífico.
Separação de fases ou não homogeneidade	A composição da biomassa possui alto teor de oxigênio, portanto, os produtos de degradação térmica também o terão.	Separação de fases; inconsistência no manuseio, armazenamento e processamento.
Cloro	Elevado teor de água. Elevado teor de cinzas. Baixa separação de char.	Contaminação do catalisador durante a etapa de <i>upgrading</i> do bio-óleo.
Nitrogênio	Contaminantes presentes na biomassa	Catalisador durante a etapa de <i>upgrading</i> do bio-óleo; emissão de NOx durante a combustão.
Enxofre	Contaminantes presentes na biomassa e ricos em nitrogênio, como proteínas.	Contaminação do catalisador durante a etapa de <i>upgrading</i> do bio-óleo.
Teor de água	Contaminantes presentes na biomassa.	Efeito complexo sobre a viscosidade e estabilidade: o elevado teor de água reduz o poder calorífico, a estabilidade e aumenta o pH.
Sólidos	Reação de pirólise. Umidade da biomassa.	Sedimentação.
Corrosão	Pequenas partículas de char e partículas inertes do leito, como areia.	Deterioração de juntas e vedações.
Cheiro ou odor	Fenólicos e aromáticos	Embora não seja tóxico, o cheiro geralmente é desagradável.
	Aldeídos e outros orgânicos voláteis, muitos deles derivados das hemiceluloses.	

Quadro 1 - Características físico-química do bio-óleo

Fonte: Adaptado (BRIDGWATER, 2018).

6. PRINCIPAIS APLICAÇÕES PARA O BIO-ÓLEO

Os produtos obtidos por pirólise possuem uma série de aplicações que podem substituir ou complementar o uso das atuais fontes tradicionais de combustíveis e derivados químicos. O bio-óleo produzido na pirólise rápida como um substituto ao óleo combustível ou diesel, pode ser aplicado em caldeiras, fornos, motores e turbinas para geração de eletricidade. Como alternativa ao uso do petróleo bruto, o bio-óleo pode ser usado como matéria-prima para a produção de solventes, adesivos e revestimentos. Após o processamento, muitos produtos químicos industrialmente importantes podem ser extraídos do bio-óleo (SILVA, 2020).

6.1 Bio-óleo como combustível

O bio-óleo, um dos produtos obtidos no processo de pirólise rápida da biomassa lignocelulósica, está sendo cada vez mais estudado devido ao grande potencial de utilização como biocombustíveis (FENG, 2021). Por ser gerado a partir de uma matéria-prima renovável e que não contribui para agravamento das condições climáticas, torna-se crucial maior compreensão dessa substância para buscar a substituição de combustíveis fósseis, contribuindo para um desenvolvimento sustentável. Além disso, alguns estudos que mostram que a biomassa lignocelulósica é capaz de suprir cerca de 25% da demanda energética mundial e pode ser utilizada por meio do bio-óleo como combustível em caldeiras, fornos, motores e turbinas (NO, 2014; LEHTO *et al.*, 2014)

O bio-óleo é gerado a partir de moléculas de diferentes tamanhos provenientes da despolimerização e reações de fragmentação dos componentes da biomassa, dentre quais: celulose, hemicelulose e lignina, sendo que o produto final varia com a biomassa de origem (MOHAN *et al.*, 2006). Pode ser considerado também como uma microemulsão onde terá uma fase contínua e uma fase descontínua, a primeira sendo composta por produtos da fragmentação da celulose e hemicelulose e a segunda composta por macromoléculas de lignina pirolítica (ALMEIDA, 2008).

É uma substância muito diferente quando comparado com combustíveis derivados de combustíveis fósseis, tendo composição e propriedades físico-químicas distintas (LEHTO *et al.*, 2014). Apresentam um alto teor de água, tem uma maior densidade quando comparados com óleo vindo de combustíveis fósseis, alta viscosidade, pH ácido, apresenta alta porcentagem de oxigênio que pode chegar a 40% de seu volume e polimerizam quando aquecidos (LEHTO *et al.*, 2014; MOHAN *et al.*, 2006; ALSBOU *et al.*, 2014; BRIDGWATER, 2007). A composição química abrange compostos como: hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos, valendo citar uma alta taxa de compostos oxigenados (MOHAN *et al.*, 2006). Essas características descritas levam ao bio-óleo ter um baixo poder calorífico e alta instabilidade, dificultando a disseminação deste como combustível, por isso, são necessárias técnicas que “melhorem” o bio-óleo para sua boa utilização. Antes de entrar especificamente nas técnicas que melhoram a qualidade do bio-óleo para produção de biocombustíveis, é importante discorrer mais sobre suas características, uma vez que as mesmas interferem diretamente no processo de combustão (BRIDGWATER, 2004).

6.1.1 Características físico-químicas importantes para utilização como combustível

a) Oxigênio

A porcentagem de oxigênio presente no bio-óleo é de 35-40 wt%, sendo presente em mais de 300 compostos identificados no bio-óleo, variando de acordo com o tipo da biomassa e processo de produção utilizado. A presença de oxigênio em muitos componentes do bio-óleo é umas das razões que levam a grandes diferenças destes com os combustíveis derivados de hidrocarboneto (CZERNIK *et al.*, 2004; BRIDGWATER, 2004). As grandes taxas de oxigênio em sua composição levam a um baixo poder calorífico com cerca de 50% menor que os combustíveis convencionais, alta acidez, alta corrosividade, imiscibilidade com combustíveis derivados de hidrocarbonetos, e, além disso, o oxigênio torna o bio-óleo muito instável e reduz a quantidade de gases gerados na combustão (CZERNIK *et al.*, 2004; BRIDGWATER, 2004; KHLEWEE, 2017; LEHTO *et al.*, 2013). A viscosidade é muito afetada pela presença de grupos oxigenados, uma vez que estes induzem reações de polimerização que aumentam a viscosidade com o tempo (KHLEWEE, 2017).

b) Água

O teor de água presente no bio-óleo é derivado da água vinda da biomassa, sendo um produto das reações de desidratação que ocorrem na pirólise. Geralmente varia de 15-35% do volume e apresenta efeitos positivos e negativos sobre as propriedades do óleo. Nessa concentração, a água pode misturar com alguns componentes oligoméricos derivados de lignina devido ao efeito de solubilização de compostos polares hidrofílicos originados da decomposição de carboidratos (CZERNIK *et al.*, 2004; BRIDGWATER, 2004). O teor de água influenciará os valores de densidade, viscosidade e poder calorífico. (LEHTO *et al.*, 2013). Nas aplicações que envolvem a combustão do bio-óleo, um alto teor de água irá diminuir a densidade energética, a temperatura adiabática de chama e o tempo de reação de combustão devido a uma alta temperatura de vaporização e alto calor específico na fase de vapor. Um alto teor de água também irá causar dificuldades na ignição, o que pode causar problemas em aparatos que visem essa utilização (LEHTO *et al.*, 2014; LEHTO *et al.*, 2013). Um dos efeitos positivos envolve a diminuição da viscosidade, o que melhora as propriedades de atomização do bio-óleo, e também a diminuição de emissão de partículas não queimadas (CZERNIK *et al.*, 2004; BRIDGWATER, 2004; LEHTO *et al.*, 2013; KHLEWEE *et al.*, 2017). Além disso, a água também exercerá influência sobre a separação de fases do bio-óleo e até certo ponto pode ajudar na estabilidade (BRIDGWATER, 2007; CZERNIK *et al.*, 2000; LEHTO *et al.*, 2013). Uma forma que vem sendo utilizada para remoção da água do bio-óleo envolve a destilação molecular em pressões reduzidas (WANG, 2013). A remoção por métodos físicos não é possível como os procedimentos realizados com os combustíveis fósseis (LEHTO *et al.*, 2013).

c) Distribuição de volatilidade

Devido sua diversidade de componentes, o bio-óleo tem diferentes temperaturas de ebulição, não sendo inflamáveis e com ignição em altas temperaturas (CZERNIK *et al.*, 2004; LEHTO *et al.*, 2013). Além de componentes voláteis e água, o bio-óleo contém grandes quantidades de compostos não-voláteis como açúcares e fenólicos oligoméricos (CZERNIK *et al.*, 2004). O óleo começa a vaporizar a 100°C e termina em 250-280°C, deixando como resíduo 35-50% do material inicial (CZERNIK *et al.*, 2004; LEHTO *et al.*, 2013). Por isso, o óleo não pode ser usado em aplicações que requeiram a completa evaporação antes da combustão (CZERNIK *et al.*, 2004).

d) Viscosidade

A viscosidade varia com a biomassa de origem e as condições do processo utilizado para geração do bio-óleo, diminuindo com o aumento de temperatura e variando 35-1000cP a 40°C (CZERNIK *et al.*, 2004; BRIDGWATER, 2004; KHLEWEE *et al.*, 2017). Uma outra forma de diminuir a viscosidade é adicionando solventes polares, como álcool e metanol. Existe um aumento da viscosidade quando o bio-óleo está armazenado em altas temperaturas, processo chamado de “envelhecimento”, isso decorre devido reações de polimerização e condensação entre vários componentes presentes no óleo, levando formação de novas moléculas (CZERNIK *et al.*, 2004; BRIDGWATER, 2004). A viscosidade é muito importante na operação do combustível no sistema de injeção e nas características de atomização e pulverização (NO, 2014). Por fim, a viscosidade depende do teor de água, do processo, tempo de armazenamento, exposição ao oxigênio e ultravioleta (MOHAN *et al.*, 2006, KHLEWEE *et al.*, 2017). É uma das contribuintes para a instabilidade do bio-óleo.

e) Poder calorífico

O poder calorífico do bio-óleo é cerca de 50% menor que dos combustíveis fósseis, chegando a aproximadamente 17MJ/kg (LEHTO *et al.*, 2014; BRIDGWATER, 2012; MOHAN *et al.*, 2006). Isso impacta diretamente os sistemas de combustão que operam os combustíveis fósseis, pois não capazes de utilizar totalmente o bio-óleo, levando a necessidade de modificações para essa operação (LEHTO *et al.*, 2014). O baixo calor calorífico pode ser explicado pela presença de oxigênio e de água no óleo, a remoção desses dois componentes aumenta o poder calorífico e melhora a qualidade como combustível (KHLEWEE *et al.*, 2017). Existe o poder calorífico superior (P.C.S) e o poder calorífico inferior (P.C.I), o primeiro é a soma da energia liberado na forma de calor e a energia gasta na vaporização, enquanto que o segundo trata apenas da energia liberada na forma de calor. O P.C.S do bio-óleo é na faixa de 16-19MJ/kg, diferentemente, o P.C.I é cerca de 60% do poder calorífico encontrado nos combustíveis fósseis (MOHAN *et al.*, 2006)

f) pH

Apresenta um baixo pH, devido principalmente aos ácidos orgânicos (BRIDGWATER, 2004). Sua presença aumenta a corrosão do bio-óleo (BRIDGWATER, 2012). Pesquisas mostram que 9-12% do volume são compostos por ácidos, tendo um pH variando de 2-3.7, sendo muitos corrosivos para alumínio, aço macio e materiais baseados em níquel (LU *et al.*, 2008). Uma das formas de diminuir os problemas envolvidos com a acidez do bio-óleo é a emulsificação com os outros combustíveis, tema que será discutido neste capítulo.

g) Densidade

A densidade tem um impacto importantíssimo na eficiência da combustão, uma vez que a mesma impactará diretamente na qualidade de atomização (LEHTO *et al.*, 2014; LEHTO *et al.*, 2013). Alguns estudos mensuraram o valor padrão da densidade próximo de 1.2 kg cm^{-3} para o bio-óleo (LEHTO *et al.*, 2013).

h) Partículas

Os sólidos presentes no bio-óleo contêm carbono residual condensado, metais e areia elutriada. Os sólidos inorgânicos presentes causam efeitos negativos na utilização de bio-óleo como combustível, podendo promover “envelhecimento” do bio-óleo e formar uma camada de lodo no armazenamento. A presença de cinzas deve ser evitada, pois atrapalham o manuseio, armazenamento, estabilidade, atomização e qualidade da combustão (LEHTO *et al.*, 2013).

i) Condutividade térmica e calor específico

A condutividade térmica e calor específico são essenciais na utilização do bio-óleo como combustível. Em temperaturas variando de 44-63°C, foi determinado um valor de 0.386 W/mK de condutividade térmica, enquanto o calor específico é aproximadamente 2.8 kJ/kgK (LEHTO *et al.*, 2013). O **quadro 2** representa um comparativo de algumas características do bio-óleo de diferentes biomassas.

Biomassa	Casca de arroz	Palha de arroz	Talos de milho	Madeira	Petróleo
Temp. de pirólise (°C)	500-600	450	480	450-600	-
Composição química	%área	%área	%área	%peso	-
Ácidos	2.5-14.8	3.1	26.2	42.2	-
Fenóis	17.6-18.6	7.5	17.4	11.5	-
Cetonas	12.8-36.3	38.0	10.2	23.5	-
Aldeídos	1.7-10.0	3.0	3.9	11.1	-
Álcoois	2.1	8.1	-	4.0	-
Furanos	13.3	11.4	-	-	-
Propriedades físicas					
pH	2.6-3.2	3.8	2.2-3.1	2.0-3.7	-
Densidade (kg m^{-3})	1.130-1.240	-	1.15	1.200-1.240	<980
Viscosidade (cSt)	12.4-97.2 em 40°C	-	-	5.2-12.0 em 40°C	20.0-2000 em 80°C
Poder calorífico superior (MJ kg^{-1})	9.5-17.4	-	13.9	14.0-17.4	40.0

Quadro 2- Comparativo de características do bio-óleo de diferentes biomassas com o petróleo

Fonte: PRASERTPONG *et al.*, 2017

6.1.2 Estabilidade do bio-óleo

O processo que gera o bio-óleo não chega ao equilíbrio térmico, em decorrência disso, alguns compostos altamente reativos levam a mudanças nas propriedades físico-químicas do bio-óleo durante seu armazenamento e transporte. O bio-óleo tende a envelhecer a temperatura ambiente e com o aumento de temperatura, levando principalmente ao aumento da viscosidade e separação de fases. As principais mudanças químicas envolvem a diminuição de compostos como aldeídos e cetonas, e, em contrapartida, existe um aumento de compostos insolúveis em água derivados de fragmentos de lignina, extrativos e resíduos sólidos (YANG *et al.*, 2015). Essas mudanças nas propriedades químicas também tem relação com compostos como: aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis e hidrocarbonetos insaturados e, no armazenamento, ocorrem algumas reações que buscam chegar a um equilíbrio termodinâmico, como: esterificação, homopolimerização dos aldeídos, formação de hemiacetal e acetal, polimerização do fenol e aldeído para formar resinas, polimerização dos derivados de furano, reação dos álcoois com aldeídos insaturados, condensação de alcenos e oxidação dos álcoois e aldeídos formando ácidos carboxílicos (YANG *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2014). O bio-óleo deve evitar contato com oxigênio e calor, devido sua alta reatividade com esses componentes.

É definida suas formas de estabilidade para o bio-óleo, como: estabilidade térmica e estabilidade oxidativa. A primeira trata da habilidade do bio-óleo manter suas propriedades em altas temperaturas, enquanto a segunda discorre sobre manter as propriedades resistindo a oxidação. Os métodos que auxiliam na estabilidade do bio-óleo envolvem: secagem da biomassa (diminuição do teor de água), remoção de cinzas e carvão, adição de solventes, emulsificação, adição de agente antioxidante e refino químico (CHEN *et al.*, 2014). Um exemplo bem interessante de mistura que melhorou a estabilidade do bio-óleo foi a utilização do metanol, nessa situação, os grupos oxigenados do bio-óleo ficaram em uma forma química mais estável (MENG *et al.*, 2015).

6.1.3 Refino do bio-óleo para utilização como combustível

Para a utilização do bio-óleo como forma de combustível é necessária a passagem por etapas de refino com fim de obter produtos com valor agregado e com características adequadas. As principais etapas de refino do bio-óleo são mencionadas:

- Hidrodesoxigenação;
- Craqueamento por zeólitas;
- Esterificação;
- Emulsificação;
- Reforma a vapor;
- Fluido supercrítico.

a) Hidrodesoxigenação

Nesse procedimento o oxigênio é rejeitado como água numa reação catalítica com o hidrogênio. É considerado um processo separado e distinto da pirólise, sendo realizado em altas pressões (acima de 20MPa), temperatura moderada (acima de 300-600°C) e requiere o fornecimento de hidrogênio (PANWAR *et al.*, 2021; TRAN *et al.*, 2014). Esse procedimento completo gera um produto parecido com a nafta, necessitando de um refino para geração de combustíveis tradicionais. Um dos problemas encontrados é que os catalisadores das reações que acontecem nesse procedimento são instáveis em altos teores de água, o que é característico no bio-óleo (BRIDGWATER, 2012). A hidrodesoxigenação envolve reações químicas como descarboxilação, hidrogenação, craqueamento por hidrogênio, hidrogenólise e desidratação e tem como uma das vantagens o potencial de geração de produtos que podem ser refinados e refinarias de óleo e baixa formação de coque (PANWAR *et al.*, 2021; TRAN *et al.*, 2014). Quando essa reação é feita em altas pressões de hidrogênio, existe o risco de saturação do anel por hidrogenação/hidrogenólise e reação de acoplamento do anel, o que poderia resultar em produtos alifáticos.

A hidrodesoxigenação pode ser dividida em duas formas: em baixa temperatura e em alta temperatura. Em baixa temperatura, também chamada de hidrodesoxigenação média, compostos instáveis são estabilizados e dissolvidos separadamente em água com o fim de aumentar a densidade energética (OYEDUN *et al.*, 2019). A hidrodesoxigenação em alta temperatura, ou hidrodesoxigenação completa, envolve a conversão completa de compostos que contêm oxigênio em alcanos de alto peso molecular e hidrocarbonetos aromáticos (OYEDUN *et al.*, 2019).

Nos últimos anos, estudos tem focado na utilização de catalisadores não-sulfatados, metais nobres e de transição para a hidrodesoxigenação do bio-óleo (TRAN *et al.*, 2014). A hidrodesoxigenação em reatores catalíticos heterogêneos tem ganhado muito atenção pela semelhança em escala industrial do mesmo processo em reatores que fazem o refino de petróleo (TRAN *et al.*, 2014).

Catalisadores de Pt/zeólitas e NiCu/Al₂O₃ permitem uma desoxigenação de 75%. Uma informação interessante é que os catalisadores de Pt/zeólitas podem agir de forma bifuncional, com sítios de metais e função ácida (TRAN *et al.*, 2014). Nos últimos anos, estudos vem mostrando a utilização de fluidos supercríticos como solventes para realização do processo, auxiliando principalmente na solubilidade do hidrogênio (PANWAR *et al.*, 2021). Um fato interessante é que catalisadores bimetálicos tem uma maior conversão e nível de desoxigenação que os monometálicos (TRAN *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2016). A utilização de Ru/C como catalisador levou a uma baixa taxa de oxigênio e água, baixa polaridade e baixa acidez quando como comparado com o bio-óleo bruto (BENÉS *et al.*, 2019). Na literatura existe uma grande quantidade de pesquisa com os mais diversos tipos de catalisadores (SU-PING, 2003; LEE *et al.*, 2016; OYEDUN *et al.*, 2019; TRAN *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2021). Quando essa reação é feita em altas pressões de hidrogênio, existe o risco de saturação do anel por hidrogenação/hidrogenólise e reação de acoplamento do anel, o que poderia resultar em produtos alifáticos (TRAN *et al.*, 2014).

b) Craqueamento por zeólitas

Zeólitas envolvem minerais naturais e artificiais com características estruturais comuns, são aluminosilicatos cristalinos (ALMEIDA, 2008). No craqueamento por zeólitas o oxigênio é rejeitado principalmente como CO₂. O refino do bio-óleo por zeólitas pode ser operado em líquidos ou vapores dentro ou acoplado ao processo da pirólise (BRIDGWATER, 2021). Envolve reações simultâneas de desidratação, descarboxilação e descarbonilação (LEHTO *et al.*, 2014, ALMEIDA, 2008). Tem como resultado uma maior produção de gás, produzindo um óleo de menor rendimento, porém com menos oxigênio (KHLEWEE *et al.*, 2017). A utilização de zeólitas é adequada por causa de sua estrutura porosa. Um típico catalisador de petróleo chamado ZSM-5, utilizado também no refino do bio-óleo, produz um bio-óleo com uma desejável taxa de compostos fenólicos e com baixa porcentagem de ácidos (PANWAR *et al.*, 2021). Um dos exemplos de mais sucesso é a utilização do HZSM-5, que converte, com sucesso, compostos oxigenados em hidrocarbonetos, isso deve-se a sua alta seletividade e reatividade (LEHTO *et al.*, 2014). Em alguns casos, o ganho de hidrocarboneto é baixo devido a formação de alcatrão e carvão (VITOLLO *et al.*, 1999).

O processo envolve condições de temperatura em torno de 350-600°C e pressão atmosférica, tendo como produtos hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, compostos orgânicos solúveis em água e em óleo, água, gases (CO₂, CO e hidrocarbonetos leves) e coque (ALMEIDA, 2008; MORTENSEN *et al.*, 2011; VITOLLO *et al.*, 1999). Quanto maior o aumento de temperatura, maior será a formação de gás e menor será o ganho de líquido, deve-se ao aumento das reações de craqueamento, contudo, para diminuição do teor de oxigênio é exigido do processo uma alta temperatura, por isso é muito importante ter atenção com as reações de craqueamento (MORTENSEN *et al.*, 2011). Diversos estudos têm mostrado cada vez mais as possibilidades de utilização das zeólitas, sendo um campo com constantes avanços (KURNIAWAN *et al.*, 2021; FERMANELLI *et al.*, 2021; WIKBERG, 2019; CHEN *et al.*, 2018; HERNANDO *et al.*, 2018; VESES *et al.*, 2016).

c) Esterificação

Na esterificação existe a formação de éster a partir da reação dos ácidos carboxílicos com os álcoois, inclusive, tornando o bio-óleo menos corrosivo e mais adequado para aplicações em motores (PANWAR *et al.*, 2021; CIDDOR *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2015). O processo de esterificação resulta em um bio-óleo com menos ácido, menor densidade, menor viscosidade, menor teor de água e maior poder calorífico (PANWAR *et al.*, 2021). Uma vez que as reações de esterificação são catalisadas por ácido, a síntese de um bom catalisador ácido ajudará muito nesse tratamento (LEHTO *et al.*, 2014). Os catalisadores ácidos sólidos têm apresentando mais vantagens quando comparados com os catalisadores líquidos, principalmente em relação a uma menor corrosão no reator e também por dar uma maior estabilidade para a reação (LEHTO *et al.*, 2014; CIDDOR *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2013). Em uma reação com 50% do volume sendo etanol e com alguns catalisadores ácidos, incluindo H₂SO₄ e HCl, o bio-óleo apresentou redução na viscosidade, densidade, acidez e um aumento no poder calorífico (SONDAKH *et al.*, 2019). Novas formas de utilizar a esterificação como forma de refino do bio-óleo vem sendo exploradas com os mais diversos tipos de catalisadores (HOŞGÜN, 2020; XU *et al.*, 2021; PRASERTPONT *et al.*, 2021).

d) Emulsificação

A emulsificação é um processo de dispersão, onde é feita uma mistura de dois líquidos não miscíveis por meio de agitação mecânica ou de surfactantes (PANWAR *et al.*, 2021). A melhor forma de tornar o bio-óleo apto para utilização como combustível no transporte é por meio de uma emulsificação com o diesel, sendo um processo economicamente viável (PANWAR *et al.*, 2021; FAROOQ *et al.*, 2019). Essa mistura com o diesel não é muito simples, na emulsificação o bio-óleo irá formar uma camada de água e o diesel uma camada de óleo, necessitando assim de um agente surfactante adequado. Esse processo melhora o poder calorífico, pH, viscosidade e estabilidade do bio-óleo, tendo como ponto negativo que de acordo com o teor de bio-óleo presente na mistura terá um respectivo aumento da viscosidade (PANWAR *et al.*, 2021, 1s2131, ef9). Os emulsificantes mais utilizados são o Span 80 e Tween 60 (PANWAR *et al.*, 2021, 1f2).

e) Reforma a vapor

A utilização de hidrogênio tem muito potencial como combustível e matéria-prima na indústria química. Visando a produção de hidrogênio a partir do bio-óleo, a reforma a vapor tem recebido grande atenção (ADENIYI *et al.*, 2019). Esse processo é realizado em temperaturas de 750-850°C, pressão moderada e geralmente com um catalisador de níquel (PANWAR *et al.*, 2021; TRANE *et al.*, 2012; ORTIZ-TORAL, 2008). Nesse processo, existe uma alta formação de vapor de água e devido ao seu excesso, o monóxido de carbono é oxidado gerando dióxido de carbono, levando a uma maior produção de hidrogênio (ADENIYI *et al.*, 2019, TRANE *et al.*, 2012). Os materiais mais promissores na utilização como catalisadores são misturas de óxidos básicos e Al_2O_3 , uma vez que estes mostram maior atividade e menor formação de carbono (TRANE *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2017). Na reação da reforma a vapor a primeira etapa é endotérmica e favorecida em altas temperaturas, enquanto a segunda etapa é exotérmica e favorecida em baixas temperaturas (ORTIZ-TORAL, 2008).

f) Fluidos supercríticos

Qualquer substância em uma temperatura e pressão acima do seu ponto crítico, onde não existe mais diferença entre a fase líquida e gasosa, é considerada um fluido supercrítico. Os solventes mais utilizados no refino do bio-óleo como fluidos supercríticos são: etanol, metanol, CO_2 e água. Quando esses fluidos estão presentes com catalisadores ácidos e álcool tem a reação chamada de esterificação em condição supercrítica, como resultados, tem um aumento no poder calorífico e diminuição da viscosidade (PANWAR *et al.*, 2021). A elucidação da utilização dos fluidos supercríticos vem sendo explorada, sendo uma novidade, apresenta grande potencial de utilização (OMAR *et al.*, 2019; DURAK, 2016; AGRAWAL *et al.*, 2020).

Existem também outras formas de refino, sendo algumas: adição de solvente (metanol, por exemplo, ajuda na diminuição da viscosidade e da densidade, levando ao aumento do poder calorífico), filtração por vapor quente (refino por meio da retirada de carvão e álcali do bio-óleo por vapor quente), mudança da fase aquosa, gaseificação para combustível sintético e destilação molecular (BRIDGWATER, 2012; ZHANG *et al.*, 2013; LIAN *et al.*, 2017).

6.1.4 Combustão do bio-óleo

Muitas das características do bio-óleo afetam em suas propriedades na utilização com combustível, dentre quais, destaca-se: viscosidade, densidade, teor de oxigênio e de água, que afetam na qualidade de atomização, ignição, vaporização, taxa de queima, entupimento e formação de coque. Quimicamente instável, suas propriedades variam diretamente com a biomassa de origem e também com os processos utilizados em sua produção (LEHTO *et al.*, 2013).

O bio-óleo tem uma quantidade significativa de nitrogênio ligado ao combustível, o que leva a altas emissões de NO_x proveniente da combustão. Devido suas propriedades discutidas anteriormente, o bio-óleo não é produto propriamente pronto para uso como combustível, carecendo de modificações nas estruturas dos sistemas de transporte, armazenamento e combustão padronizados para combustíveis fósseis.

O processo de combustão de uma gota bio-óleo começa com a evaporação da água, em seguida temos o aquecimento de compostos leves com uma vaporização seletiva e pirólise da fase líquida de frações pesadas. Nessa fase, existe um comportamento que envolve a saída de massa da gota. Ao final, temos a extinção da chama e início da queima do carvão residual. (LEHTO *et al.*, 2013)

Depois da evaporação da água e de outras substâncias com baixo ponto de ebulição, tem início a evaporação de compostos voláteis oxigenados. No segundo estágio, bolhas de vapor de combustível se acumulam dentro da gota, levando ao inchaço e distorção da gota, e, ao mesmo tempo, o material volátil queima e evapora da superfície, uma crosta externa é deixada com compostos viscosos de alto peso molecular, que tendem a polimerizar e forma uma casca ao redor da gota, fornecendo uma resistência mecânica a qualquer mudança no tamanho da gota que, com aumento do vapor interno, rompe essa camada (LEHTO *et al.*, 2013). Após uma etapa de micro-explosões, que ocorre devido ao limite de uma alta temperatura por parte da gota de bio-óleo, existe uma diminuição na evaporação e pressão de vapor, levando a uma extinção da chama e início da última etapa da combustão, onde a fração não-evaporativa do bio-óleo queima, e, por último, após a completa combustão, resta um resíduo de cinzas.

Em processos industriais, as duas etapas de combustão devem ser unidas em busca de uma estabilidade na queima (LEHTO *et al.*, 2013). Nesses processos também é notada a presença de faíscas liberadas que podem atrapalhar a uniformidade do processo, problema que pode ser contornado com uma boa modelagem do equipamento de queima. Um bom planejamento de sistema de combustão de bio-óleo exige uma excelente atomização e minuciosa mistura de combustível e de ar no sistema.

Um estudo realizado mostrou que a mistura de óleo combustível com bio-óleo gerou resultados como uma menor temperatura necessária para redução da viscosidade e também a inibição da polimerização do bio-óleo (KASS *et al.*, 2020).

a) Atomização

É o processo onde o líquido é dividido em pequenas unidades para pulverização. Um atomizador deve ser capaz de gerar gotas com grande área superficial, permitindo,

portanto, uma rápida transferência de calor e aumento na evaporação (PANCHASARA *et al.*, 2021). A viscosidade é a propriedade que tem maior efeito sobre a atomização, sendo que combustíveis mais viscosos exigem um pré-aquecimento de 85-140°C para formar boas gotas (50-70 microns), processo que no caso do bio-óleo reduz a qualidade do combustível e mudança na composição química devido a polimerização (PANCHASARA *et al.*, 2021).

b) Pré-aquecimento

A tendência é que o tamanho da gota aumente com a viscosidade e tensão superficial do óleo. A viscosidade recomendada do bio-óleo fica em torno de 4-25 cSt, e esta diminui rapidamente com aumento de temperatura, portanto, um pré-aquecimento e boa atomização melhoram a qualidade da combustão (LEHTO *et al.*, 2013, LEHTO *et al.*, 2014). O sistema para utilização do bio-óleo também deve ser resistente a corrosão que pode ser causada pela acidez presente no bio-óleo. Uma outra vantagem do pré-aquecimento é a diminuição da densidade e aumento da chama, levando a uma maior queima de combustível. Em maquinário preparado para utilização de diesel, o bio-óleo não sofre ignição sem o pré-aquecimento (LEHTO *et al.*, 2013).

Uma outra forma de aprimorar o bio-óleo na combustão é misturando-o com combustíveis leves, como etanol e metanol, diminuindo a densidade e aumentando o poder calorífico.

c) Ignição

A ignição do bio-óleo é mais difícil quando comparada com combustíveis fósseis, mas uma vez acesa pode queimar constantemente (LEHTO *et al.*, 2013; BRIDGWATER, 2007). A dificuldade de acender o bio-óleo é devido a sua alta taxa de evaporação, o que significa que mais energia é necessária para dar ignição. Portanto, o maior problema nessa situação é prover calor suficiente para a área próxima a chama, sendo a solução que mais vem sendo explorado para esse fim é o ignitor elétrico a gás (LEHTO *et al.*, 2013).

d) Emissões

As emissões do bio-óleo variam com a quantidade de sólidos, metais, água e nitrogênio presentes na combustão (LEHTO *et al.*, 2014). Emissões de NO_x são devidas principalmente a conversão de nitrogênio ligado ao combustível, tendo influencia por parte dos óxidos gerados (LEHTO *et al.*, 2013). É um muito importante que o sistema de combustão tenha um bom design e que o bio-óleo tenha uma boa qualidade, caso contrário pode haver um aumento de emissões de monóxido de carbono (LEHTO *et al.*, 2014). A atomização também terá papel importante, uma vez que uma má qualidade nessa etapa pode levar a uma combustão incompleta.

6.1.5 Bio-óleo como combustível QUEIMA DIRETA EM MISTURA COM ÓLEO PESADO

Uma das utilizações que estão sendo exploradas para o bio-óleo é seu uso em caldeiras em substituição dos combustíveis fósseis, óleo pesado, para fornalhas e caldeiras. A combustão do bio-óleo gera menos poluição por CO_2 , NO_x e SO_x . Um dos grandes desafios para utilização é o alto teor de água presente no bio-óleo, chegando a ser 20-30% do peso, sendo que combustíveis fósseis pesados chegam a ter apenas 0.32% do peso (SÁNCHEZ-BORREGO *et al.*, 2021). Uma outra dificuldade para aplicação direta do bio-óleo nesses sistemas é que o desenho dos mesmos é feito para combustíveis fósseis. Para efetiva utilização do bio-óleo são necessários investimentos no sistema, voltados para evitar a corrosão dos componentes da caldeira, a dificuldade de ignição e formação de coque (SÁNCHEZ-BORREGO *et al.*, 2021; BRIDGWATER, 2007).



Figura 11- Formação de coque em uma pequena caldeira.
Fonte: LEHTO *et al.*, 2013

A aplicação do bio-óleo para gás de turbina também vem sendo explorada, principalmente em conjunto com outros combustíveis, como o etanol (NO, 2014; STRENZIOK *et al.*, 2001). Também existem estudos com intuito de gerar combustíveis para aviação e transporte marítimo por meio do refino do bio-óleo (MICHAILOS *et al.*, 2019; SHI *et al.*, 2014; CORTEZ *et al.*, 2021).

a) Fornos e caldeiras

Tanto caldeiras como fornos podem ser utilizados em processos para geração de energia, tendo como ponto interessante a capacidade de poderem operar com diferentes combustíveis (JAHIRUL *et al.*, 2012). A utilização do bio-óleo nesses processos tem enorme potencial, necessitando apenas de algumas mudanças no modo de operação e no sistema de combustão (bombeamento, tubulação, pré-aquecimento do óleo e válvulas) (HOU *et al.*, 2016). Uma forma de contornar essa problemática é a partir de misturas com combustíveis fósseis, não necessitando de alterações no maquinário.

Um estudo realizado analisou uma mistura de bio-óleo/óleo pesado e seu comportamento na combustão, chegando a resultados onde a mistura bio-óleo/óleo pesado leva mais tempo para combustão completa que bio-óleo/diesel e que apenas quando tinha altas taxas da mistura ocorria a ignição (HOU *et al.*, 2016). Para utilização em caldeiras, a mistura ideal do bio-óleo fica, em torno de 5-30% do volume de diesel. Nessa taxa não existe nenhuma deficiência para o sistema (HU *et al.*, 2020). Os queimadores industriais de bloco-duplo têm uma maior vantagem para utilização do bio-óleo quando comparada com as da configuração monobloco, pois podem tolerar um conteúdo maior de sólidos presente no bio-óleo e por terem um sistema de atomização mais adequado (HU *et al.*, 2020).

b) Turbina a gás

A utilização do bio-óleo para geração de energia por meio das turbinas a gás também tem se mostrado um caminho muito promissor. Realizando algumas modificações, turbinas a gás podem ter grande capacidade de queimar o bio-óleo de maneira muito eficiente, gerando eletricidade e calor (JAHIRUL *et al.*, 2012; STRENIOK *et al.*, 2001).

c) Motores a diesel

O bio-óleo puro não pode ser utilizado em motores a diesel devido características como sua alta viscosidade e instabilidade (YUAN *et al.*, 2018). Destaca-se entre os principais problemas na utilização direta do bio-óleo em motores diesel: deposição de carbono em componentes do motor, entupimento do filtro, má atomização e falha de motor devido polimerização do óleo (JAHIRUL *et al.*, 2012). Um outro grande problema é o entupimento dos bicos injetores por coque (STEELE *et al.*, 2009).

Modificações nos sistemas do motor, como aumento na quantidade de cilindros e mudança nos sistemas de injeção, são necessárias para utilização do bio-óleo bruto, enquanto estudos com emulsificações já são realizados para viabilização de sua utilização (VARMA, 2012; STEELE *et al.*, 2009).

6.1.6 Bio-óleo com outros combustíveis

a) Diesel

Os motores a diesel são amplamente utilizados para geração de eletricidade e em alguns casos para transporte (LU *et al.*, 2012). Alguns motores a diesel, após algumas adaptações, são amplamente elegidos como candidatos para serem utilizados com bio-óleo, sendo que na situação de utilização para transporte o bio-óleo necessita passar pelo refino.

Existe uma maior dificuldade em usar o bio-óleo em motores de ignição devido à necessidade de vaporização rápida e pré-mistura antes da ignição (LU *et al.*, 2012; MARTIN *et al.*, 2014). Alguns trabalhos mostram que motores diesel operando com

bio-óleo tem potencial para gerar energia, contudo, os desafios para essa implementação envolvem o tempo de residência reduzido, injeção intermitente de combustível e combustão.

Os motores a diesel também têm uma atomização que depende de uma viscosidade de 10-20 cSt para uma boa pulverização, ao contrário, uma alta viscosidade irá criar gotas grandes que podem prejudicar a combustão (LU *et al.*, 2012). Uma alternativa para utilização de bio-óleo e diesel envolve a emulsão dos dois componentes, o que diminui a viscosidade e corrosividade do bio-óleo (NO, 2014).

A emulsificação é uma das técnicas de refino do bio-óleo que consiste na formação de sistema estável homogêneo com diesel com a ajuda ou não de surfactantes (CHONG *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2021; MARTIN *et al.*, 2014). A utilização de bio-óleo com diesel mostrou um aumento da oxidação no início da combustão, deve-se isso a presença de grupos fenólicos no bio-óleo, também teve um aumento da volatilidade do combustível (CATALUÑA *et al.*, 2013). A maior dificuldade encontrada para o sucesso dessa mistura é a forte tendência do bio-óleo formar oligômeros, uma vez que este apresenta instabilidade química (CATALUÑA *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2021). Uma comparação das propriedades de combustível do bio-óleo com diesel e outros combustíveis fósseis é demonstrada, com adaptações, na **Tabela 4** (SÁNCHEZ-BORREGO *et al.*, 2021).

Propriedade	Bio-óleo	Gasolina	Diesel	Óleo combustível pesado
Densidade a 15°C (kg dm ⁻³)	1.11 -1.13	0.72-0.76	0.78-0.86	0.95
Ponto de fluidez (°C)	-9 até -36	-	-40	12
Teor de água (%)	20-30	-	0.05	0.32
Ponto de fulgor (°C)	40-110	-43	50	110
Viscosidade (cSt)	15-40 a 10°C	0.5 a 20°C	3 a 40°C	130 a 10°C
Poder calorífico superior (MJ kg ⁻¹)	14-19	45.7	47.0	42.9
Poder calorífico inferior (MJ kg ⁻¹)	13-18	52.9	43.0	40.6
Composição elementar (%)	50-50% C	86% C	87.4% C	88.1% C
	7-8% H	12.8% H	12.1% H	10.85% H
	<0.5% N	0% N	N	0.5% N
	35-40% O	1% S	1.39% S	0.35-0.64% O

TABELA 4- Condições operacionais e principais produtos em tipos de pirólise
Fonte: GARCÍA-MARTÍN *et al.*, 2021

a) Etanol e metanol

A adição de metanol, etano e isopropanol no bio-óleo leva a diminuição de viscosidade, densidade, ponto de fulgor, ponto de fluidez e aumento do poder calorífico da mistura (NO, 2014). Um outro ponto positivo dessa mistura é que a mesma evita o fenômeno de envelhecimento do bio-óleo, tendo o metanol um papel de diminuir as reações químicas e a formação de produtos intermediários, essa mistura também é muito positiva para estabilidade do composto (OMAR *et al.*, 2019). As propriedades de combustível do bio-óleo também são exploradas com misturas envolvendo bio-óleo/glicerol/metanol, onde o poder calorífico, viscosidade e tensão superficial tiveram melhores resultados quando comparados com o bio-óleo bruto (ZHANG *et al.*, 2013).

Outros pontos interessantes da adição de metanol envolvem: diminuição do teor de água no bio-óleo, aumento do pH e diminuição o da viscosidade (MEI *et al.*, 2019, WENTING *et al.*, 2014). Pelos pontos apresentados, a estabilidade e capacidade do armazenamento do bio-óleo melhoram bastante.

7. OBTENÇÃO DE COMPOSTOS FURÂNICOS E 5-HIDROXIMETILFURFURAL NO BIO-ÓLEO POR MEIO DA PIRÓLISE RÁPIDA

O 5-HMF, também conhecido formalmente pela IUPAC como 5-(hidroximetil) furan-2-carbaldeído, é um composto orgânico pertencente ao grupo dos furanos, o qual é produzido a partir da pirólise rápida da biomassa florestal, juntamente com outros compostos furânicos. É uma importante matéria-prima química para sintetizar outros devido a presença de grupos aldeído e hidroximetil por meio de reações como hidrogenação, esterificação, halogenação, polimerização, entre outros (VAN PUTTEN *et al.*, 2013). Por meio do 5-HMF (**Figura 12**) também é possível formar biocombustíveis, solventes e monômeros.

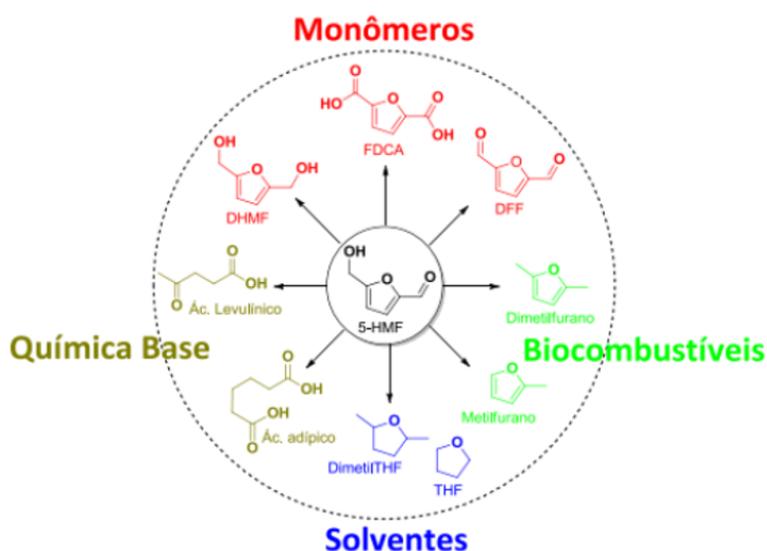


Figura 12 – Principais compostos furânicos vindo dos carboidratos da biomassa.

Fonte: GALAVERNA *et al.*, 2016

7.1 Formação do 5-HMF

Uma preparação de compostos furânicos a partir de recursos naturais é algo novo. A primeira revisão para produção de furanos via carboidratos é datada em 1951. Até 1980 os meios para produção de 5-HMF a partir de carboidratos são baseados em

sistemas aquosos catalisados por ácidos minerais, como HCl e HBr. As reações ocorriam numa faixa de temperatura de 100°C a 300°C e o tempo de reação variava de minutos até horas. O rendimento da produção de HMF em sistemas aquosos era menor que 50% pois o mesmo é instável em sistemas aquosos, sendo assim, o maior rendimento era de ácidos levulínico e fórmico, indicando assim que no meio reacional estava ocorrendo a reidratação do 5-HMF. Alguns estudos importantes foram feitos por Kuster e Steen utilizando solventes básicos e resultados satisfatórios na seletividade do 5-HMF, formando assim sistemas bifásicos (GALAVERNA *et al.*, 2016).

O 5-HMF tem como característica a autopolimerização ou polimerização com substrato, no caso de açúcar, formando como huminas, resultado da condensação aldólica de subprodutos da reação, como o ácido metanóico e o produto principal. Essas razões são o que conhecemos hoje e podemos apontar como erros e causas do rendimento do baixo rendimento na produção de 5-HMF em sistemas aquosos (GALAVERNA *et al.*, 2016).

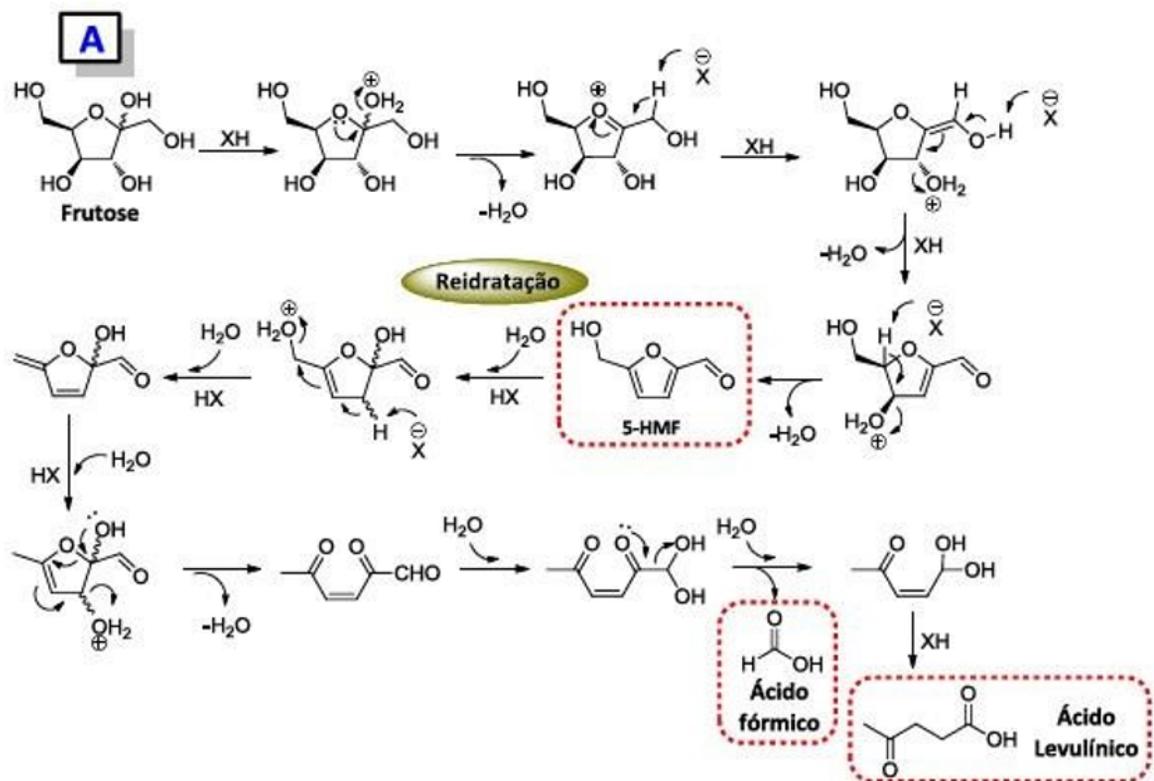


Figura 13- Reações de formação do 5-HMF e degradação em ácido fórmico e levulínico a partir da frutose

Fonte: GALAVERNA *et al.*, 2016

Um dos métodos para obtenção do 5-HMF que vem ganhando a atenção da ciência atualmente é por meio da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica. Alguns pontos a considerar são: influência da temperatura para o maior rendimento de 5-HMF presente no bio-óleo formado e uso de catalisador. Uma análise analítica da pirólise utilizando cromatografia gasosa e espectrômetro de massas é muito usada em estudos recentes para determinar o rendimento total de produtos formados.

Atualmente são alguns outros componentes para a formação de 5-HMF e furfural, neste capítulo citaremos dois caminhos (ISAHAK *et al.*, 2012). O primeiro está relacionado diretamente com a matéria-prima da biomassa de resíduos florestais: uma celulose. Para obter o 5-HMF, ocorre a abertura do anel de uma unidade de celulose por meio da clivagem da ligação glicosídica presente na estrutura da celulose, formando assim um aldeído e uma ligação dupla entre o C-4 e C-5 por meio de rearranjos de conformação da molécula (ISAHAK *et al.*, 2012).

Após essa etapa, forma-se uma dupla ligação entre os carbonos C-2 e C-3 por meio de uma desidratação dos grupos hidroxila correspondentes. Por fim, acontece uma reação de formação de hemiacetal pelos carbonos C-2 e C-5 originando assim uma molécula de 5-HMF (ISAHAK *et al.*, 2012). Uma reação de um hemiacetal ocorre quando um equivalente álcool é adicionado a um aldeído. Como o álcool é um nucleófilo fraco, é necessário a presença de um ácido para completar uma reação.

O segundo caminho é por meio de reações secundárias do levoglucosano, composto quando os carboidratos passam pelo processo de pirólise (ISAHAK *et al.*, 2012). Inicialmente, ocorre uma clivagem do anel pirano da estrutura do levoglucosano transformando ou mesmo numa hexose em conformação cadeira, logo após uma desidratação dos grupos hidroxila presente na estrutura e uma reação para formação de hemiacetal entre os carbonos C-2 e C-5, exatamente como no primeiro caminho descrito anteriormente, a principal mudança são as moléculas envolvidas no início da reação (ISAHAK *et al.*, 2012).

É conhecido que a despolimerização da celulose gera oligossacarídeos não voláteis. Utilizando uma temperatura média, variando de 300 a 400°C, algumas reações acontecem: abertura de anel e rearranjo formando compostos furanos, quebra da ligação glicosídica e desidratação aperfeiçoamento em açúcares monoméricos e por fim, abertura de seguida de fragmentação originando aldeídos e cetonas (CHEN *et al.*, 2019).

É necessária uma atenção especial para a formação de 5-HMF pois reações secundárias como descarboxilação e desoxigenação podem acontecer, ou resultar em produtos como ou furfural (CHEN *et al.*, 2019). Muitos compostos furânicos são formados sem a presença de catalisadores, porém o rendimento desses produtos é baixo. Estudos mostram que, dentre os diversos compostos desse grupo, o HMF tem um destaque maior no rendimento (0,95- 3,84%).

1.2 Uso de catalisadores

A catálise é uma importante aliada do rendimento de reações químicas. É possível utilizar catalisadores durante o processo de pirólise a fim de aumentar o rendimento de produtos específicos. Alguns estudos mostram os resultados do uso de três óxidos metálicos sulfatados como catalisadores. Observa-se que os produtos primários da pirólise como levoglucosano e hidroxiacetaldeído diminuem drasticamente, enquanto o rendimento de outros produtos, como os furanos, aumenta de acordo com cada catalisador usado (LU *et al.*, 2009).

Utilizando 0,5 mg de catalisador SO_4^{2-}/TiO_2 e SO_4^{2-}/SnO_2 , o pico da área de 5-HMF teve um aumento em todas as temperaturas aplicadas, porém a porcentagem da área

de HMF não mostrou mudanças significativas. No caso do uso do catalisador SO^{-2}/ZrO_2 , sob temperatura de 500°C, houve uma redução notável do rendimento de 5-HMF. Podemos concluir então que esses catalisadores não são favoráveis para a formação de 5-HMF (LU *et al.*, 2009).

Atualmente, segundo estudos mais recentes, o melhor catalisador encontrado para a produção de 5-HMF é o SO^{-2}/SnO_2 . O resultado de maior rendimento foi utilizando 2,0 mg do catalisador numa temperatura de 500°C, a área de 5-HMF aumentou de 70 a 90 vezes. O 5-hidroximetil furfural é instável sob altas temperaturas, seguindo essa lógica, utilizando temperaturas mais amenas, de até 400°C, esse rendimento é ainda maior, evitando que o 5-HMF sofra desoxigenação e descarbonilação (LU *et al.*, 2009).

Tomando como base os resultados acima descritos, podemos pensar em alguns caminhos para a formação de furanos utilizando catalisadores heterogêneos. Já é conhecido que furanos podem ser formados por meio da desidratação de carboidratos ou celulose utilizando como catalisador o $ZnCl_2$, ácido sulfúrico ou outro ácido catalisador. Além disso, pode-se afirmar, devido a pesquisas anteriores, que a pirólise catalítica de biomassa utilizando catalisador ácido adequado, aumenta o rendimento de furanos e, conseqüentemente, diminui o rendimento de levoglucosanas (LU *et al.*, 2009).

Os óxidos metálicos sulfatados podem quebrar os oligômeros presentes no meio em compostos monoméricos, promovendo assim a desidratação para formação de levoglucosana em baixas temperaturas. A alta acidez dos óxidos metálicos sulfatados faz com que esses compostos apresentem uma maior atividade na produção de compostos furânicos (LU *et al.*, 2009).

7.3 Parâmetros da pirólise

A formação do 5-HMF é influenciada por diversos fatores ao longo do processo de pirólise rápida, como por exemplo o tempo de residência e a temperatura (ISAHAK *et al.*, 2012). Em temperaturas menores que 300°C, a pirólise da celulose envolve, principalmente, a redução no grau de polimerização da molécula, formação de radicais livres, desidratação, formação de grupos carbonila, carboxila e hidroperóxido, além de produzir um resíduo carbonizado. Baixas temperaturas durante o processo de pirólise geram um baixo rendimento de produto líquido, o bio-óleo, item principal para analisarmos o teor de compostos químicos, principalmente furânicos (LU *et al.*, 2011).

Utilizando a temperatura acima de 300°C, tornamos o meio mais favorável para a produção de bio-óleo, o que envolve novas reações resultando num rendimento de até 87%. No primeiro momento, a celulose é decomposta em sua forma ativada, logo após, duas vias principais ocorrem: a despolimerização, que resulta em anidro-oligossacarídeos, anidro-açúcares monoméricos e derivados, furanos, ciclopentanonas, entre outros, e a fragmentação que resulta em álcoois, ésteres e compostos carbonílicos. Cada diferente produto formado, segue um mecanismo específico, o qual pode variar de acordo com as condições utilizadas no processo de

pirólise. Analisando temperaturas entre 400°C e 700°C, é possível observar que utilizando um tempo de residência entre 5 e 10 segundos, é possível obter um maior rendimento na produção de compostos furânicos (LU *et al.*, 2011).

Uma desvantagem observada no estudo (LU *et al.*, 2011) é que o CG/MS não permite a coleta do material produzido na pirólise, portanto não foi possível calcular o rendimento exato do bio-óleo produzido, sendo possível apenas uma estimativa de acordo com o rendimento dos produtos totais detectados. Assim sendo, observou-se que o pico máximo de rendimentos totais foi utilizando temperatura entre 600° e 700°C e um tempo de residência entre 5 a 30 segundos (LU *et al.*, 2011).

É possível observar que, especificamente na produção de 5-HMF, utilizando tempo de residência entre 5 e 10 segundos, o rendimento é maior. Um ponto acima de 400°C, o 5-HMF é instável e passa por transformações produzindo outros compostos furânicos. Utilizando análise termogravimétrica, é possível observar que a pirólise da celulose se concentra principalmente em 315-400°C. Temperaturas maiores que 450°C favoreceram a formação de compostos lineares como o hidroxiacetaldeído (HAA). Já temperaturas menores que 450°C com um tempo de residência menor, favorece a formação de levoglucosana (LGO) substância que também é precursora do 5-HMF, como visto anteriormente (CHEN *et al.*, 2019).

Utilizando a técnica 2D-PCIS (*generalized two-dimensional correlation infrared spectroscopy*) foi descoberto que a pirólise da celulose tem seu início com a desidratação intramolecular abaixo de 300°C, logo após ocorrem processos como descarbonilação e abertura de anel e reações de aromatização entre 300°C e 430°C. Acima dessa temperatura até 650°C, ocorrem reações de desoxigenação e condensação (CHEN *et al.*, 2019).

7.4 Vapores produzidos na pirólise rápida

Durante o processo de pirólise rápida, alguns vapores também são formados, sendo monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e gás hidrogênio, compostos voláteis e oligômeros não voláteis. Utilizando um pirolisador acoplado a cromatografia gasosa e espectrometria de massas, é possível detectar alguns desses compostos. O processo de condensação dos compostos voláteis e oligômeros não voláteis resultaria no bio-óleo, porém o CG/MS detecta apenas compostos orgânicos (LU *et al.*, 2011).

Testes podem ser realizados para detectar, por meio de CG/MS, quais produtos orgânicos seriam formados utilizando temperaturas abaixo de 400°C. Esses testes mostraram que a celulose não se decompõe em produtos voláteis abaixo dessa temperatura, utilizando como parâmetro um tempo de residência pequeno, entre 5 e 10 segundos. Aplicando um tempo de residência de 30 segundos, alguns compostos são detectados pelo equipamento. Realizando o experimento utilizando temperaturas acima de 450°C, foram detectados produtos sob qualquer tempo de residência (LU *et al.*, 2011).

7.5 Pirólise das hemiceluloses

Diferente da celulose, a hemicelulose é formada por heteropolissacarídeos, pentoses e hexoses, apresentando uma estrutura amorfa e ramificada, a qual representa cerca de 15-30% da biomassa lignocelulósica. Sua estrutura exata ainda completamente conhecida, porém sabe-se que a xilose é uma das principais unidades de hemiceluloses. Diferente da celulose, as hemiceluloses são de fácil degradação, sendo necessário apenas 220-315°C devido ao peso reduzido (CHEN *et al.*, 2019) e usualmente são mais acessíveis as reações.

Utilizando espectroscopia NMR, é possível detectar que o produto de maior rendimento da pirólise das hemiceluloses são ácidos carboxílicos, seguido de cetonas não aromáticas, furanos, açúcares e aldeídos não aromáticos, todos esses em baixas concentrações (CHEN *et al.*, 2019).

7.6 Outros produtos químicos formados por meio da pirólise rápida da biomassa

O 5-HMF possui diversas rotas de reações químicas como oxidação, esterificação, hidrogenação e descarbonilação, cada uma produzindo novos compostos químicos, muitos deles sendo substitutos de produtos derivados do petróleo, o que os torna mais sustentáveis (HAMEED, 2021). Por meio da oxidação do 5-HMF, dois novos produtos são formados. O primeiro e mais importante deles é o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), o qual possui diversas aplicações, sendo uma delas a substituição do uso de ácido tereftálico (PTA), um composto de origem petroquímica usado para a fabricação de poliésteres como furanoato (PEF). Outros produtos formados na rota de oxidação do 5-HMF são o ácido adípico e o ácido maleico (HAMEED, 2020).

O FDCA é um composto orgânico da família dos furanos, o qual apresenta uma estrutura cíclica multifuncional. Por meio desse, diversos outros produtos são formados. É um composto estável mesmo em altas temperaturas, apresentando uma temperatura de fusão de 342°C, portanto não é solubilizado facilmente com compostos orgânicos e inorgânicos mais comuns (HAMEED, 2020).

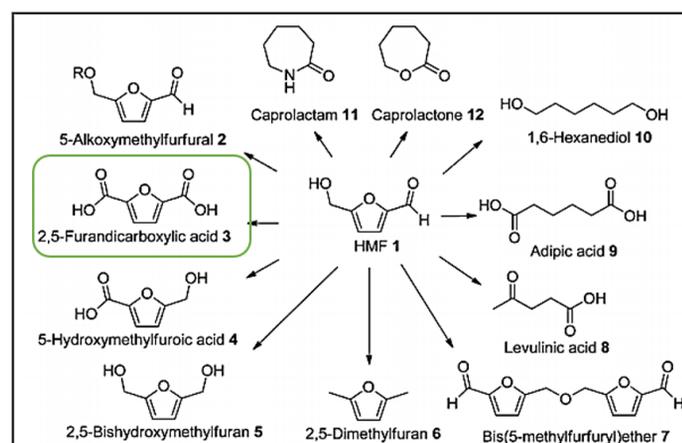


Figura 14 - Estrutura molecular do 5-HMF e possíveis produtos formados.
Fonte: SILVA; POÇO, 2017

A produção de FDCA por meio da oxidação catalítica do 5-HMF é um método simples, eficiente e economicamente viável. Essa reação possui dois intermediários, o 2,5-diformilfurano (DFF) e o ácido 5-hidroximetil-2-furano carboxílico (HMFCA). O caminho de formação tendo o DFF como intermediário inicia-se com a oxidação seletiva do grupo hidroxila do 5-HMF. O segundo caminho acontece com a oxidação do grupo aldeído formando o HMFCA. O produto formado em ambos os caminhos é oxidado formando o ácido 5-formil-2-furanocarboxílico (FFCA), o qual se transforma em FDCA também via oxidação (HAMEED, 2020).

Diversos oxidantes são usados para ativar as espécies de oxigênio para a oxidação catalítica do 5-HMF como o oxigênio, ar, peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio, sendo os mais utilizados o oxigênio e o ar (HAMEED, 2021).

Sistemas catalíticos são utilizados com o intuito de aumentar o rendimento de FDCA como catálise heterogênea, homogênea e bio-catalisadores. Dentre todos esses sistemas, os mais estudados são os catalisadores heterogêneos à base de metais nobres, como o ouro (Au). A utilização de metais de transição também vem sendo estudada e apresenta resultados iniciais promissores, porém ainda é necessário analisar a seletividade do FDCA para esses compostos. As propriedades do catalisador também precisam ser analisadas, como o tamanho da partícula, as condições de reações, pH e temperatura. Nos estudos realizados com catalisador à base de metais nobres, os catalisadores de ouro (Au) são os que apresentaram maior desempenho na seletividade e estabilidade para a oxidação aeróbica de 5-HMF. A utilização de excesso de base facilita a oxidação do 5-HMF e transforma o FDCA em um sal dissolvido, dificultando a forte adsorção de ácidos carboxílicos no catalisador, porém esse caminho torna o processo mais caro e menos sustentável (HAMEED, 2020).

Outro produto químico formado por meio da pirólise rápida da biomassa é o furaldeído (FF), formado quando o átomo de hidrogênio da posição 2 do furano é substituído por um aldeído. É o principal produto formado pela pirólise da celulose e da hemicelulose. O mecanismo de reação para sua formação envolve a desidratação seguida da clivagem e cisão do anel numa unidade de celulose. Também pode ser produzido pela despolimerização do xilano e clivagem de sua ligação seguida da separação de um grupo substituinte da hemicelulose (YE *et al.*, 2019).

Alguns fatores alteram o rendimento no furfural na pirólise de biomassa como o tempo de residência e temperatura. Algumas pesquisas mostram que a pirólise da celulose se inicia entre 300°C e o furfural pode ser obtido conforme a temperatura sobe, atingindo seu rendimento máximo na faixa de temperatura de 550°C até 650°C (YE *et al.*, 2019).

Na pirólise rápida, a celulose sofre despolimerização, cisão do anel e de algumas ligações carbono-carbono e depois de um processo de ciclização o furfural é formado, juntamente com o 5-HMF e outros compostos furânicos. Utilizando um pirolisador acoplado a cromatografia gasosa e espectrometria de massas, os resultados obtidos mostram que o teor de FF aumenta com o aumento da temperatura, tendo seu rendimento máximo em temperaturas maiores que 600°C. Aumentando temperatura e tempo de residência, o teor de FF também diminui (YE *et al.*, 2019). Observa-se um padrão para a produção de produtos furânicos por meio da pirólise rápida, onde o aumento de tempo de residência diminuiu o rendimento desses produtos.

8. GASES DA PIRÓLISE RÁPIDA

A pirólise de materiais lignocelulósicos também é responsável pela produção de uma complexa mistura gasosa composta. Os gases são compostos principalmente por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) (ENCINAR *et al.*, 1996), hidrogênio (H₂) e pequenas quantidades de alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular, (FÉLIX, 2018) como gás metano (CH₄), etano (C₂H₆) e etileno (C₂H₄). Além da presença de outros gases, como propano (C₃H₈), amônia (NH₃), entre outros (KAN *et al.*, 2016).

Dentre os produtos gasosos obtidos, o monóxido de carbono é o de maior importância na conversão térmica da biomassa, uma vez que é o principal produto das reações de decomposição secundárias, servindo como indicador da extensão das reações de decomposição que ocorrem durante o processo. Os primeiros grupos formados da pirólise da biomassa são CO e CO₂, que se originam principalmente da decomposição e se recombinam por meio dos grupos carbonila e carboxila (STREZOV *et al.*, 2008; QU, 2011).

A formação dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular é atribuída à decomposição dos grupos metoxil e metileno, e também à decomposição secundária dos compostos oxigenados. Já o hidrogênio, se forma a partir da decomposição secundária e recombinação dos grupos aromáticos C = C e C - H em altas temperaturas (UDDIN *et al.*, 2014; LIU, 2008).

Yang *et al.* (2007) observaram que as hemiceluloses, por apresentarem maior número de grupos carboxila, conduzem a um maior rendimento de CO₂. A celulose é responsável pelo maior rendimento de CO, atribuído principalmente ao craqueamento térmico de grupos carbonila e carboxila. Já a pirólise da lignina é responsável pela maior liberação de H₂ e CH₄, em função da presença de grupos funcionais com anel aromático e grupos metoxila (DHYANI; BHASKAR, 2018). A formação de alcanos e alcenos depende da temperatura de reação, e normalmente ocorre em temperaturas acima de 450°C. De maneira geral, compostos com cadeias com mais de cinco átomos de carbono não são identificados nesta fração (MAITY, 2015; YIN *et al.*, 2013).

Quando comparadas a produção de gás entre biomassa úmida e biomassa seca, a biomassa úmida pode produzir até 40% mais rendimento de hidrogênio (H₂) que a biomassa seca (GUOXIN *et al.*, 2018). Além disso, a temperatura e o uso de catalisadores podem aumentar ainda mais a produção de hidrogênio a partir da biomassa (VALIN, 2009).

Os gases pirolíticos também apresentam poder energético, podendo ser injetados e utilizados no próprio processo para secagem da biomassa e na geração de energia para abastecer o sistema, o que torna o processo autossustentável (BRIDGWATER, 2003). Além disso, esses gases contêm uma mistura de médio poder calorífico podendo ser usados como combustível indústria. Mais uma possibilidade é a aplicação como gás de sínteses, importante insumo para síntese de combustíveis em geral (GOYAL *et al.*, 2008).

No processo da pirólise, pode-se observar diferentes fenômenos que ocorrem de acordo com a temperatura que é aplicada no reator. São basicamente 4 fenômenos que ocorrem com o aumento gradativo da temperatura. Os gases produzidos pelo

processo da pirólise rápida de biomassa, surgem no quarto fenômeno, quando se é aplicada temperaturas acima de 500°C. Nessa situação, ocorre as reações dos produtos gasosos já formados com resíduo sólido, que produzem produtos altamente combustíveis. Dentre esses produtos, a água e o gás carbônico podem reagir com o carvão residual, presente na fração sólida, e produzir monóxido de carbono e hidrogênio (GÓMEZ, 2000).

Conforme mostrado na **Figura 15**, observa-se que as reações que envolvem carbono sólido, reações de 3 à 8, são reações heterogêneas, enquanto que as reações que envolvem apenas gases, reações de 9 à 11, são reações homogêneas. Todas as reações mostram serem reversíveis sob condições de pirólise (GÓMEZ, 2000).

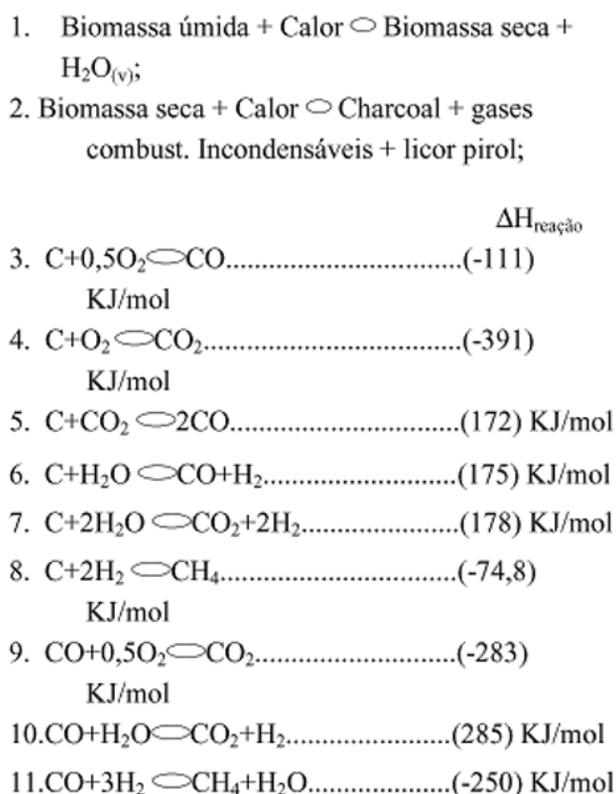


Figura 15- Modelo simplificado de reações para a pirólise de biomassa em atmosfera deficiente de oxigênio.
Fonte: GÓMEZ, 2000

Sob baixas temperaturas, cerca de aproximadamente 400°C, o que se mostra controlador durante o processo de pirólise rápida, são as reações químicas de termoconversão, devido às baixas taxas de reação, a cinética do processo. Já sob temperaturas mais elevadas, o controlador do processo passa a ser os gases na mistura heterogênea. Vale ressaltar que durante a realização do processo, os subprodutos obtidos, carvão e gás, são aproveitados como fonte de produção de entalpia (GÓMEZ, 2000).

Segundo um estudo feito por Félix (2018), no qual foi feita a pirólise rápida de biomassa de Eucalipto, os resultados encontrados demonstraram que ao final do processo, o gás produzido, chamado também bio-gás, quando comparado à produção final do bio-óleo e do bio-carvão, se mostra menor, como apresentado na **Figura 16**.

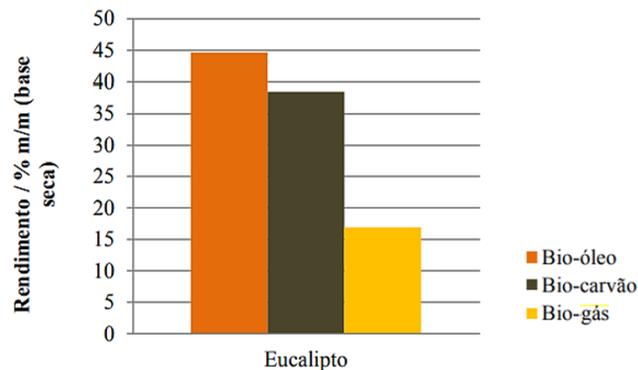


Figura 16- Resultado do rendimento dos produtos da pirólise
Fonte: Adaptado (FÉLIX, 2018).

Foram obtidos 44,6% de rendimento médio de bio-óleo, 38,5% de bio-carvão e 16,9% de bio-gás (FÉLIX, 2018). Um estudo realizado por Couhert *et al.* (2009), afirma que o rendimento do gás no final do processo da pirólise, depende também do processo de extração da biomassa, uma vez que a estrutura de um componente pode se alterar pelo processo de extração.

É recomendado alguns tratamentos no gás pirolítico antes do seu uso inicial, a fim de remover alguns componentes indesejáveis, como alcatrão, poeira, metais pesados evaporados, vapor, entre outros. (KAN *et al.*, 2016). Ao se executar novos planejamentos em caldeiras, é preciso conhecer os requisitos para a limpeza dos gases de combustão, para que cumpra os regulamentos de emissão e que se saiba como as características dos gases podem ser afetadas pela substituição do combustível.

Além disso, a maioria das caldeiras de combustíveis fósseis não possuem sistema de filtragem de partículas, o que deve ser aplicado para as caldeiras de bio-óleo. Para as autoridades e indústrias, é importante conhecer a qualidade das emissões dos gases para se estimar os efeitos das emissões na qualidade do ar e possíveis efeitos na saúde.

8.1 Aplicação dos gases de pirólise

O gás de pirólise pode apresentar múltiplas aplicações potenciais, como o seu uso direto para produção de calor ou eletricidade, por exemplo na combustão de gás em motores de ignição por centelha e por compressão (HOSSAIN *et al.*, 2013), para a produção de componentes individuais de gás, como CH_4 , H_2 e outros voláteis, ou até mesmo na produção de biocombustíveis líquidos por meio de síntese (KAN *et al.*, 2016).

Em alguns casos, o gás pirolítico quente pode ser utilizado para pré-aquecer o gás de varredura inerte ou pode ser devolvido ao reator de pirólise como um gás transportador (KAN *et al.*, 2016). Os gases não condensáveis apresentam poder calorífico em torno de 10 MJ kg^{-1} , podendo ser usados, para fornecer calor adicional ao reator de pirólise, para geração de eletricidade, ou como combustível industrial em turbinas a gás e motores (BRIDWATER, 2012; BASU, 2010; ENCINAR *et al.*, 2009).

9. FRAÇÃO SÓLIDA DA PIRÓLISE RÁPIDA

O biocarvão é um material orgânico muito rico em carbono, contém baixas quantidades de hidrogênio e quase todas as cinzas estão presentes no material de alimentação. É derivado do processo de pirólise rápida sob condições de altas temperaturas e baixas condições de oxigênio (RAWAT; SAXENA; SANWAL, 2019). O carvão apresenta poder calorífico superior em torno de 29 MJ kg^{-1} , a depender da matéria-prima da biomassa, e pode ser usado como combustível sólido (ENCINAR *et al.*, 2009; HAYKIRI-ACMA, 2009).

É um material com um grande potencial de geração de energia de maneira sustentável. Outra aplicação importante é na melhora na qualidade de solo, retendo mais nutrientes e favorecendo o crescimento de planta (RAWAT; SAXENA; SANWAL, 2019). A adição de carvão (char) ao solo repõe carbono, nitrogênio e micronutrientes (magnésio, fósforo, potássio, ferro) que se esgotam após várias colheitas (DHYANI; BHASKAR, 2018; IOANNIDOU *et al.*, 2009).

Sendo muito absorvente, além de reter nutrientes, ajuda também na retenção de água e de produtos químicos, evitando erosão do solo e contaminação da água. Um ponto interessante é sua relação com sequestro de carbono, uma vez que o carbono aplicado no solo será removido da atmosfera, podendo permanecer no mesmo durante milhares de anos (MULLEN *et al.*, 2009).

O carvão de pirólise pode ser separado de outros produtos onde pode ser usado para outras aplicações, como Biochar ou, mais comumente em todos os processos comerciais e de demonstração de pirólise rápida atuais, é queimado para fornecer calor de processo em um secundário reator de combustão (YANIK *et al.*, 2007).

CONCLUSÕES

Neste capítulo sobre a pirólise rápida da biomassa lignocelulósica com ênfase na produção de bioprodutos das frações sólida, líquida e gasosa; respectivamente carvão vegetal, bio-óleo e gases, podemos concluir os principais pontos a saber:

- Nos últimos anos, a pirólise rápida tem recebido muita atenção, pois oferece uma maneira flexível e atraente economicamente de converter biomassa sólida, resíduos de baixo valor agregado, em bio-óleo líquido de alto valor agregado com densidade energética, superior a biomassa de origem.
- O bio-óleo pode ser armazenado e transportado, podendo ser usado posteriormente em aplicações na produção de calor, energia elétrica e/ou produtos químicos verdes. Este fato incrementa o retorno econômico por unidade de massa gerado pela biomassa lignocelulósica.
- O processo de pirólise rápida de materiais lignocelulósicos se mostra eficiente na obtenção de produtos renováveis, uma vez que o balanço energético é sustentável sendo desta forma ecológico e positivo.

- O bio-óleo líquido da pirólise rápida é vantajoso por ser um combustível armazenável e transportável, bem como uma fonte potencial de uma variedade de produtos químicos “verdes” com alto valor agregado.
- Bio-óleo tem sido usado com sucesso como combustível de caldeira e também se mostra promissor em aplicações de motores a diesel e turbinas a gás. Apesar das oportunidades comerciais, refinar o bio-óleo para substituir os combustíveis líquidos, ainda apresenta gargalos tecnológicos, faltando processos eficazes e baratos para essa conversão.
- Em adição produtos químicos podem ser produzidos do bio-óleo. Entre quais o 5-HMF apresenta plataforma química promissora. Em particular, a produção de polímeros biorenováveis, a partir de derivados de 5-HMF, tais como os monômeros precursores de polimerização tais como: FDCA, DHMF e DFF. Esses bioprodutos surgem como uma abordagem atrativa e interessante na substituição de polímeros comumente obtidos a partir de recursos fósseis, para produção de biomateriais para área de embalagens, têxtil e filmes plásticos.
- É importante mencionar que existem muitos gargalos tecnológicos a serem superados antes que o bio-óleo seja comercializado em larga escala como combustível líquido ou mesmo matéria-prima para produtos químicos verdes; incluindo os custos de produção, e a disponibilidade do mesmo para o desenvolvimento de aplicações de forma contínua.
- Por outro lado, nota-se a necessidade de linhas de fomento governamental específicas voltadas ao desenvolvimento tecnológico dos novos conceitos de biorrefinarias. Esses recursos devem ser direcionados aos investimentos nas plantas em escala industrial, bem como, nas instituições de pesquisa e desenvolvimento, focando a ampla utilização e comercialização do bio-óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADENIYI, Adewale George; OTOIKHIAN, Kevin Shegun; IGHALO, Joshua O. Steam reforming of biomass pyrolysis oil: a review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 17, n. 4, 2019.
- AGRAWAL, Kushagra; KISHORE, Nanda. Study of conversion of Bio-oil Model compounds in Supercritical Water Using Density functional theory. *Scientific reports*, v. 10, n. 1, p. 1-11, 2020.
- AGRICULTURE ORGANIZATION. Global forest resources assessment 2010: Main report. Food & Agriculture Org, 2010.
- ALMEIDA, Débora; MARQUES, Maria de Fátima. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. *Polímeros*, v. 26, p. 44-51, 2016.
- ALMEIDA, MBB de. Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico. Master's Thesis, Rio de Janeiro-RJ-Brasil, 2008.
- ALSBOU, Eid; HELLEUR, Bob. Accelerated aging of bio-oil from fast pyrolysis of hardwood. *Energy & fuels*, v. 28, n. 5, p. 3224-3235, 2014.
- BASU, Prabir. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Academic press, 2010.
- BENÉS, Mario et al. Hydrodeoxygenation of lignocellulosic fast pyrolysis bio-oil: characterization of the products and effect of the catalyst loading ratio. *Energy & Fuels*, v. 33, n. 5, p. 4272-4286, 2019.
- BERTERO, Melisa; SEDRAN, Ulises. Coprocessing of bio-oil in fluid catalytic cracking. In: *Recent advances in thermo-chemical conversion of biomass*. Elsevier, 2015. p. 355-381.
- BRIDGEWATER, Anthony V. Biomass fast pyrolysis. *Thermal science*, v. 8, n. 2, p. 21-50, 2004.
- BRIDGEWATER, A. V. The production of biofuels and renewable chemicals by fast pyrolysis of biomass. *International Journal of Global Energy Issues*, v. 27, n. 2, p. 160-203, 2007.
- BRIDGEWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 4, n. 1, p. 1-73, 2000.
- BRIDGEWATER, Anthony V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical engineering journal*, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003.
- BRIDGEWATER, Anthony V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.
- BROWN, Robert C.; WANG, Kaige. *Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology*. Royal Society of Chemistry, 2017.

DE SOUZA SILVA, Ana Paula; DO NASCIMENTO ANATER, Mônica Joelma; COELHO, Suani T. Biomass Fast Pyrolysis as an alternative for biofuel production. In: Decarbonization, Efficiency and Affordability: New Energy Markets in Latin America, 7th ELAEE/IAEE Latin American Conference, March 10-12, 2019. International Association for Energy Economics, 2019.

CARDOSO, Cássia Regina et al. Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco. 2012.

CARRIER, Marion et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and bioenergy*, v. 35, n. 1, p. 298-307, 2011.

CATALUÑA, Renato et al. Using bio-oil produced by biomass pyrolysis as diesel fuel. *Energy & fuels*, v. 27, n. 11, p. 6831-6838, 2013.

CHEN, Dengyu et al. Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 40, p. 69-79, 2014.

CHEN, Jixiang; SUN, Junming; WANG, Yong. Catalysts for steam reforming of bio-oil: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 16, p. 4627-4637, 2017.

CHEN, Lihao; YOSHIKAWA, Kunio. Bio-oil upgrading by cracking in two-stage heated reactors. *AIMS Energy*, v. 6, n. 1, p. 203-215, 2018.

CHEN, Xu et al. Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. *Fuel Processing Technology*, v. 196, p. 106180, 2019.

CHERUBINI, Francesco. The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy conversion and management*, v. 51, n. 7, p. 1412-1421, 2010.

CHONG, Y. Y. et al. Emulsification of bio-oil and diesel. *Chemical Engineering Transactions*, v. 56, p. 1801-1806, 2017.

CIDDOR, Lachlan et al. Catalytic upgrading of bio-oils by esterification. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 90, n. 5, p. 780-795, 2015.

COUHERT, Carole; COMMANDRE, Jean-Michel; SALVADOR, Sylvain. Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin?. *Fuel*, v. 88, n. 3, p. 408-417, 2009.

CZERNIK, Stefan; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & fuels*, v. 18, n. 2, p. 590-598, 2004.

DA SILVA, Gabriela Peargentile Alves; POÇO, João Guilherme Rocha. DESITRADAÇÃO DA FRUTOSE PARA PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETIL-2-FURFURAL (HMF).

DE ENERGIA ELÉTRICA, A.N. Atlas de energia elétrica do Brasil. ANEEL, Brasília, Brasil, 2005.

DE MIRANDA GONÇALVES, Flávia. Estudo Cinético das Reações de Carbonização Hidrotermal e Pirólise Lenta de Resíduos de Biomassas. 2020. Tese de Doutorado. PUC-Rio.

- DEMIRBAS, Ayhan. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in energy and combustion science*, v. 30, n. 2, p. 219-230, 2004.
- DEMIRBAS, Ayhan; ARIN, Gönenç. An overview of biomass pyrolysis. *Energy sources*, v. 24, n. 5, p. 471-482, 2002.
- DHYANI, Vaibhav; BHASKAR, Thallada. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable energy*, v. 129, p. 695-716, 2018.
- DHYANI, Vaibhav; BHASKAR, Thallada. Pyrolysis of biomass. In: *Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels*. Academic Press, 2019. p. 217-244.
- DIEBOLD, James P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. 1999
- DURAK, Halil. Bio-oil production from biomass via supercritical fluid extraction. In: *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC, 2016. p. 020099.
- ENCINAR, J. M. et al. Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature. *Biomass and Bioenergy*, v. 11, n. 5, p. 397-409, 1996.
- FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L.; CAPART, R. Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. *Applied energy*, v. 69, n. 4, p. 293-306, 2001.
- FAROOQ, Abid et al. Enhanced stability of bio-oil and diesel fuel emulsion using Span 80 and Tween 60 emulsifiers. *Journal of environmental management*, v. 231, p. 694-700, 2019.
- FÉLIX, Camila Ribeiro de Oliveira et al. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, 2018.
- FENG, Ping et al. The mixtures of bio-oil derived from different biomass and coal/char as biofuels: Combustion characteristics. *Energy*, v. 224, p. 120132, 2021.
- FENGEL, Dietrich; WEGENER, Gerd (Ed.). *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, 2011.
- FERMANELLI, Carla S.; PIERELLA, Liliana B.; SAUX, Clara. Comparative study of zeolites matrices in bio-wastes pyrolytic valorization. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 147, p. 808-817, 2021.
- FRIEDLINGSTEIN, Pierre et al. Global carbon budget 2020. *Earth System Science Data*, v. 12, n. 4, p. 3269-3340, 2020.
- GALAVERNA, Renan et al. Produção de 5-(Hidroximetil) furfural a partir de biomassa: desafios sintéticos e aplicações como bloco de construção na produção de polímeros e combustíveis líquidos. *Revista virtual de química*, 2016.
- GARCIA-PEREZ, M. et al. Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass and Bioenergy*, v. 31, n. 4, p. 222-242, 2007.
- GARROTE, G. D. H. P.; DOMINGUEZ, H.; PARAJO, J. C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz als roh-und werkstoff*, v. 57, n. 3, p. 191-202, 1999.

GÓMEZ, Edgardo Olivares et al. Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico. In: Proceedings of the 3. Encontro de Energia no Meio Rural. 2000.

GUEDES, Raquel Escrivani; LUNA, Aderval S.; TORRES, Alexandre Rodrigues. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 129, p. 134-149, 2018.

GUOXIN, Hu; HAO, Huang; YANHONG, Li. Hydrogen-rich gas production from pyrolysis of biomass in an autogenerated steam atmosphere. *Energy & fuels*, v. 23, n. 3, p. 1748-1753, 2009.

HAMEED, Samreen et al. A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models. *Biomass and bioenergy*, v. 123, p. 104-122, 2019.

HAMEED, Sohaib et al. Recent developments in metal-based catalysts for the catalytic aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-furfural to 2, 5-furandicarboxylic acid. *Catalysts*, v. 10, n. 1, p. 120, 2020.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, Serdar. Thermogravimetric investigation on the thermal reactivity of biomass during slow pyrolysis. *International journal of green energy*, v. 6, n. 4, p. 333-342, 2009.

HERNANDO, Héctor et al. Engineering the acidity and accessibility of the zeolite ZSM-5 for efficient bio-oil upgrading in catalytic pyrolysis of lignocellulose. *Green Chemistry*, v. 20, n. 15, p. 3499-3511, 2018.

HOEKSTRA, Elly et al. Fast pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor: in situ filtering of the vapors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 10, p. 4744-4756, 2009.

HOŞGÜN, Halit L. Esterification of acetic acid in the presence of sulfated clinoptilolite: a model study of upgrading of pyrolysis bio-oil. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 43, n. 19, p. 2391-2401, 2021.

HOSSAIN, A. K.; DAVIES, P. A. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 21, p. 165-189, 2013.

HOU, Shuhn-Shyurng et al. Co-firing of fast pyrolysis bio-oil and heavy fuel oil in a 300-kWth furnace. *Applied Sciences*, v. 6, n. 11, p. 326, 2016.

HU, Xun; GHOLIZADEH, Mortaza. Progress of the applications of bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 134, p. 110124, 2020.

IOANNIDOU, O. et al. Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 13, n. 4, p. 750-762, 2009.

ISAHAK, Wan Nor Roslam Wan et al. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 16, n. 8, p. 5910-5923, 2012.

ISLAM, Mohammad Rofiqul; PARVEEN, Momtaz; HANIU, Hiroyuki. Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 11, p. 4162-4168, 2010.

JAHIRUL, Mohammad I. et al. Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review. *Energies*, v. 5, n. 12, p. 4952-5001, 2012.

KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 70, p. 945-967, 2017.

KAN, Tao; STREZOV, Vladimir; EVANS, Tim J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 57, p. 1126-1140, 2016.

KASS, Michael D. et al. Stability, combustion, and compatibility of high-viscosity heavy fuel oil blends with a fast pyrolysis bio-oil. *Energy & Fuels*, v. 34, n. 7, p. 8403-8413, 2020.

KHLEWEE, Mubarak. Production of Bio-oil with Different Oxygen Content and Characterization of Catalytic Upgrading to Transportation Fuel. The University of Maine, 2017.

KLEINE, H. J.; FOELKEL, C. Bambu- Matéria-Prima para a Fabricação de Celulose e Papel. *CIFlorestas* 2012. Disponível em: <<http://bambusc.org.br/bambu-materia-prima-para-a-fabricacao-de-celulose-e-papel/>>. Acesso em: 06 Out. 2021.

KURNIAWAN, Teguh et al. Catalytic pyrolysis of coconut oil soap using zeolites for bio-hydrocarbon production. *Biomass Conversion and Biorefinery*, p. 1-12, 2021.

LEE, Heejin et al. Catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds over Pt/HY catalyst. *Scientific reports*, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2016.

LEHTO, Jani et al. Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils. 2013.

LEHTO, Jani et al. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Applied Energy*, v. 116, p. 178-190, 2014.

LI, L. I. N.; ZHANG, Hongxun. Production and characterization of pyrolysis oil from herbaceous biomass (*Achnatherum splendens*). *Energy Sources*, v. 27, n. 4, p. 319-326, 2005.

LIAN, Xiang et al. Progress on upgrading methods of bio-oil: a review. *International Journal of Energy Research*, v. 41, n. 13, p. 1798-1816, 2017.

LIMA, Nádia Alves; SIQUEIRA, Priscila Marques. O USO DA PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA PARA A IDENTIFICAÇÃO DE OPORTUNIDADES: O 5-HIDROXIMETILFURFURAL COMO PLATAFORMA QUÍMICA PARA A PRODUÇÃO DE POLÍMEROS DE ORIGEM RENOVÁVEL. *Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia-ISSN: 1984-5693*, v. 7, n. 2, p. 51, 2016.

LIU, Kaishuai et al. Emulsification and performance measurement of bio-oil with diesel. *Waste and Biomass Valorization*, v. 12, n. 6, p. 2933-2944, 2021.

- LIU, Qian et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 82, n. 1, p. 170-177, 2008.
- LIU, Yichen et al. Catalytically upgrading bio-oil via esterification. *Energy & Fuels*, v. 29, n. 6, p. 3691-3698, 2015.
- LU, Qiang et al. Catalytic pyrolysis of cellulose with sulfated metal oxides: a promising method for obtaining high yield of light furan compounds. *Bioresource technology*, v. 100, n. 20, p. 4871-4876, 2009.
- LU, Qiang et al. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, n. 2, p. 430-438, 2011.
- LU, Qiang et al. Lubrication properties of bio-oil and its emulsions with diesel oil. *Energies*, v. 5, n. 3, p. 741-751, 2012.
- LU, Qiang; ZHANG, Jian; ZHU, Xifeng. Corrosion properties of bio-oil and its emulsions with diesel. *Chinese Science Bulletin*, v. 53, n. 23, p. 3726-3734, 2008.
- MACÊDO, Lucélia Alves de. Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação. 2012.
- MAITY, Sunil K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part II. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 43, p. 1446-1466, 2015.
- MARTIN, Jonathan A.; MULLEN, Charles A.; BOATENG, Akwasi A. Maximizing the stability of pyrolysis oil/diesel fuel emulsions. *Energy & fuels*, v. 28, n. 9, p. 5918-5929, 2014.
- MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002.
- MEI, Yuanfei et al. Effect of methanol addition on properties and aging reaction mechanism of bio-oil during storage. *Fuel*, v. 244, p. 499-507, 2019.
- MENG, Jiajia et al. Thermal and storage stability of bio-oil from pyrolysis of torrefied wood. *Energy & Fuels*, v. 29, n. 8, p. 5117-5126, 2015.
- MICHAILOS, Stavros; BRIDGWATER, Anthony. A comparative techno-economic assessment of three bio-oil upgrading routes for aviation biofuel production. *International Journal of Energy Research*, v. 43, n. 13, p. 7206-7228, 2019.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 848–889, 2006. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- MOHAN, Dinesh; PITTMAN JR, Charles U.; STEELE, Philip H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006.

- MORTENSEN, Peter Mølgaard et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, v. 407, n. 1-2, p. 1-19, 2011.
- MULLEN, Charles A. et al. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. *Biomass and bioenergy*, v. 34, n. 1, p. 67-74, 2010.
- OMAR, Sainab et al. Production of renewable fuels by blending bio-oil with alcohols and upgrading under supercritical conditions. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, v. 13, n. 4, p. 702-717, 2019.
- ORTIZ-TORAL, Pedro J. et al. Steam reforming of bio-oil fractions: effect of composition and stability. *Energy & fuels*, v. 25, n. 7, p. 3289-3297, 2011.
- OYEDUN, Adetoyese O. et al. The Upgrading of Bio-Oil via Hydrodeoxygenation. *Chemical Catalysts for Biomass Upgrading*, p. 35-60, 2020.
- PANCHASARA, Heena; ASHWATH, Nanjappa. Effects of Pyrolysis Bio-Oils on Fuel Atomisation—A Review. *Energies*, v. 14, n. 4, p. 794, 2021.
- PANWAR, Narayan Lal; PAUL, Arjun Sanjay. An overview of recent development in bio-oil upgrading and separation techniques. *Environ. Eng. Res*, v. 26, n. 5, p. 200382, 2021.
- PATTIYA, A. Catalytic pyrolysis. *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*, p. 29-64, 2018.
- PÉREZ, Juan Miguel Mesa et al. Características dos finos de carvão vegetal obtido pelo processo de pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado em diferentes condições de operação. *Proceedings of the 5th Encontro de Energia no Meio Rural*, 2004.
- PRASERTPONG, Prapaporn; TIPPAYAWONG, Nakorn. Analyzing esterification kinetics of model bio-oil with ethanol catalyzed by a green catalyst. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2021. p. 012006.
- PÜTÜN, Ayşe Eren. Biomass to bio-oil via fast pyrolysis of cotton straw and stalk. *Energy Sources*, v. 24, n. 3, p. 275-285, 2002.
- QU, Tingting et al. Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 50, n. 18, p. 10424-10433, 2011.
- RAVEENDRAN, Karuppiyah; GANESH, Anuradda; KHILAR, Kartic C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, v. 75, n. 8, p. 987-998, 1996.
- RAWAT, Jyoti; SAXENA, Jyoti; SANWAL, Pankaj. Biochar: a sustainable approach for improving plant growth and soil properties. *Biochar-an imperative amendment for soil and the environment*, p. 1-17, 2019.
- RITCHIE, Hannah; ROSER, Max. CO₂ and greenhouse gas emissions. *Our world in data*, 2020.
- ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J. M. CORTEZ, LAB Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa. *Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool*, p. 12-16, 2004.

SÁNCHEZ, Carmen. Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology advances*, v. 27, n. 2, p. 185-194, 2009.

SÁNCHEZ-BORREGO, Francisco José; ÁLVAREZ-MATEOS, Paloma; GARCÍA-MARTÍN, Juan F. Biodiesel and Other Value-Added Products from Bio-Oil Obtained from Agrifood Waste. *Processes*, v. 9, n. 5, p. 797, 2021.

SANTOS, Fernando A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Quimica nova*, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, Kássia Graciele dos et al. Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo. 2011.

SANTOS, NA do V. Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo de biodiesel: Efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos. Mestrado (Dissertação). Lavras, 2013.

SHI, Wen et al. One-pot conversion of bio-oil to diesel-and jet-fuel-range hydrocarbons in supercritical cyclohexane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 28, p. 11557-11565, 2014.

SILVA, Amanda Carla Ribeiro da et al. Pirólise rápida catalítica de sabugo de milho: seletividade dos catalisadores HZSM-5 e H β para a produção de hidrocarbonetos aromáticos. 2020.

SIMÃO, Bárbara Lopes et al. Pirólise de Spirulina maxima: valores de energia de ativação e catálise in-situ aumentando a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos. 2017.

SONDAKH, R. C.; HAMBALI, E.; INDRASTI, N. S. Improving characteristic of bio-oil by esterification method. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing, 2019. p. 012071.

STEELE, Philip; YU, Fei; GAJJELA, Sanjeev. Past, present, and future production of bio-oil. Mississippi State Univ., Starkville, MS (United States), 2009.

STRENZIOK, R.; HANSEN, U.; KÜNSTNER, H. Combustion of bio-oil in a gas turbine. *Progress in thermochemical biomass conversion*, p. 1452-1458, 2001.

STREZOV, Vladimir; EVANS, Tim J.; HAYMAN, Chris. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal. *Bioresource technology*, v. 99, n. 17, p. 8394-8399, 2008.

SU-PING, Zhang. Study of hydrodeoxygenation of bio-oil from the fast pyrolysis of biomass. *Energy Sources*, v. 25, n. 1, p. 57-65, 2003.

TEÓFILO, Carla Rhaira et al. Efeito da temperatura no rendimento dos produtos de pirólise de torta de macaúba e composição do bio-óleo.

TRAN, Nga et al. A review of bio-oil upgrading by catalytic hydrodeoxygenation. In: *Applied Mechanics and Materials*. Trans Tech Publications Ltd, 2014. p. 255-258.

TRANE, R. et al. Catalytic steam reforming of bio-oil. *International journal of hydrogen energy*, v. 37, n. 8, p. 6447-6472, 2012.

UDDIN, Md Nasir; DAUD, WMA Wan; ABBAS, Hazzim F. Effects of pyrolysis parameters on hydrogen formations from biomass: a review. *Rsc Advances*, v. 4, n. 21, p. 10467-10490, 2014.

VALIN, Sylvie et al. Upgrading biomass pyrolysis gas by conversion of methane at high temperature: experiments and modelling. *Fuel*, v. 88, n. 5, p. 834-842, 2009.

VAMVUKA, D. et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite☆. *Fuel*, v. 82, n. 15-17, p. 1949-1960, 2003.

VAN PUTTEN, Robert-Jan et al. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chemical reviews*, v. 113, n. 3, p. 1499-1597, 2013.

VARMA, Penumatsa Lokesh. Characterization of bio-oil and biodiesel blends. 2012. Tese de Doutorado.

VESES, Alberto et al. Promoting deoxygenation of bio-oil by metal-loaded hierarchical ZSM-5 zeolites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 4, n. 3, p. 1653-1660, 2016.

VITOLO, Sandra et al. Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites. *Fuel*, v. 78, n. 10, p. 1147-1159, 1999.

WANG, Kaige et al. Fast pyrolysis of microalgae remnants in a fluidized bed reactor for bio-oil and biochar production. *Bioresource technology*, v. 127, p. 494-499, 2013.

WANG, S.; LUO, Z. *Pyrolysis of biomass*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2017, 268p

WANG, Shurong. High-efficiency separation of bio-oil. In: *Biomass now-sustainable growth and use*. IntechOpen, 2013.

WENTING, Fei et al. Influence of methanol additive on bio-oil stability. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, v. 7, n. 3, p. 83-92, 2014.

WIKBERG, Elena. *Catalytic Upgrading of Fast Pyrolysis Bio-oil Using Zeolites*. 2019.

WILLIAMS, Paul T.; NUGRANAD, Nittaya. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*, v. 25, n. 6, p. 493-513, 2000.

WU, Yujian et al. Enhancing Hydrodeoxygenation of Bio-oil via Bimetallic Ni-V Catalysts Modified by Cross-Surface Migrated-Carbon from Biochar. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 13, n. 18, p. 21482-21498, 2021.

XAVIER, Thiago P. et al. Fluid dynamic analysis for pyrolysis of macadamia shell in a conical spouted bed. *Powder Technology*, v. 299, p. 210-216, 2016.

- XAVIER, Thiago Padovani et al. Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de jorro cônico. 2016.
- XU, Ying et al. Two-Step Esterification–Hydrogenation of Bio-Oil to Alcohols and Esters over Raney Ni Catalysts. *Catalysts*, v. 11, n. 7, p. 818, 2021.
- YANG, Haiping et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.
- YANG, Shuhua et al. An efficient Pd/carbon-silica-alumina catalyst for the hydrodeoxygenation of bio-oil model compound phenol. *Molecular Catalysis*, v. 510, p. 111681, 2021.
- YANG, Zixu; KUMAR, Ajay; HUHNEKE, Raymond L. Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, p. 859-870, 2015.
- YANIK, Jale et al. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 10, p. 942-947, 2007.
- YE, Xiaoning et al. Study on Selective Pyrolysis of Biomass for Production of Upgraded Bio-Oil. In: *E3S Web of Conferences*. EDP Sciences, 2019. p. 01033.
- YIN, Renzhan et al. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. *Fuel*, v. 112, p. 96-104, 2013.
- YIN, W.; VENDERBOSCH, R. H.; HEERES, H. J. Recent developments in the catalytic hydrotreatment of pyrolysis liquids. In: *Direct thermochemical liquefaction for energy applications*. Woodhead Publishing, 2018. p. 249-292.
- YOKOYAMA, Shinya; MATSUMURA, Yukihiro. *The Asian biomass handbook: a guide for biomass production and utilization*. The Japan Institute of Energy, p. 61-62, 2008.
- YUAN, Xingzhong et al. Applications of bio-oil-based emulsions in a DI diesel engine: The effects of bio-oil compositions on engine performance and emissions. *Energy*, v. 154, p. 110-118, 2018.
- ZHANG, Le et al. Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 24, p. 66-72, 2013.

PRODUÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS A BASE DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS: INOVAÇÕES RECENTES, TÉCNICAS E POTENCIAIS APLICAÇÕES

Washington Moreira Cavalcanti
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
washington.cavalcanti@hotmail.com

Maria A. Fernandes
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
m.cidafernandes@gmail.com

RESUMO

Os painéis produzidos a partir de materiais compósitos são formados por partículas lignocelulósicas que, após serem unidas com adesivo sintético, são posteriormente conformados ou extrusados por meio da aplicação de calor e pressão. Estes materiais possuem uma boa versatilidade de aplicações, sendo utilizados principalmente pelas indústrias de móveis, revestimentos e indústria da construção civil. O artigo objetiva descrever as práticas de inovações recentes e potenciais aplicações para estes materiais, apresentando um levantamento bibliográfico sobre quais destas práticas estão arranjadas no contexto de desenvolvimento da inovação e que possam vir a ser aplicadas na indústria e também comercialmente. Em princípio, os painéis podem ser produzidos a partir de qualquer material lignocelulósico associado a um aglutinante polimérico que possa lhe conferir alta resistência mecânica, física, biológica e peso específico preestabelecido. Neste levantamento, listou-se diversos trabalhos que demonstra a potencialidade dos resíduos gerados pela agroindústria brasileira como alternativa para atender à demanda de matéria-prima das indústrias de painéis aglomerados, apresentando vários tipos de resíduos lignocelulósicos.

Palavras-chave:

Inovação; Materiais compósitos;
Resíduos lignocelulósicos.

ABSTRACT

Panels produced from composite materials are formed by lignocellulosic particles that, after being united with a synthetic adhesive, are subsequently shaped or extruded through the application of heat and pressure. These materials have a good versatility of applications, being used mainly by the furniture, coatings and civil construction industries. The article aims to describe the practices of recent innovations and potential applications for these materials, presenting a bibliographic survey on which of these practices are arranged in the context of innovation development and which may be applied in industry and also commercially. In principle, the panels can be produced from any lignocellulosic material associated with a polymeric binder that can give it high mechanical, physical, biological resistance and pre-established specific weight. In this survey, several works were listed that demonstrate the potential of waste generated by the Brazilian agroindustry as an alternative to meet the raw material demand of the particleboard industries, presenting various types of lignocellulosic waste.

Keywords:

*Innovation; Composite materials;
Lignocellulosic waste.*

INTRODUÇÃO

A inovação, na sociedade contemporânea, é um dos fatores associados ao desenvolvimento social e econômico das nações. Filho [1] destaca que o conceito de inovação, de modo geral, é correlacionado com pesquisa e desenvolvimento (P&D), mas distinto e mais amplo, estando necessariamente associado à aplicação do conhecimento.

Os gestores de inovação devem conhecer profundamente e mapear toda a rede de conexões ao seu redor, para transformá-la em vantagem competitiva, pois uma organização inovadora depende de uma cadeia de valor com grande capacidade de adaptação, disposta a quebrar paradigmas para obter resultados financeiros e sociais que assegurem a sua perenidade [2].

Este artigo compartilha o que tem se apresentado quanto às práticas de inovações recentes e potenciais aplicações para os materiais compósitos, apresentando um levantamento bibliográfico sobre quais destas práticas estão arrançadas no contexto de desenvolvimento da inovação. Este tema abrange as abordagens práticas e teóricas para o desenvolvimento e geração de valor a novos materiais compósitos, tais como, o desenvolvimento com base em projetos e problemas; a integração de materiais e os processos de construção do pensamento/conhecimento. A respeito da inovação e de sua aplicação no desenvolvimento de novos materiais, em princípio, os painéis podem ser produzidos a partir de qualquer material lignocelulósico associado a um aglutinante polimérico que possa lhe conferir alta resistência mecânica, física, biológica e peso específico preestabelecido. No Brasil, muito pouco tem se feito com relação ao amplo desenvolvimento e aplicação da inovação de materiais alternativos. O artigo objetiva descrever as práticas de inovações recentes e potenciais aplicações para estes materiais, apresentando um levantamento bibliográfico sobre quais destas práticas estão arrançadas no contexto de desenvolvimento da inovação e que possam vir a ser aplicadas na indústria e também comercialmente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O método de pesquisa empregado para realização deste artigo foi a pesquisa bibliográfica e documental. Segundo Gil [3], a pesquisa bibliográfica é desenvolvida com base em material já elaborado, constituído principalmente de livros e artigos científicos. A principal vantagem da pesquisa bibliográfica está no fato de permitir ao investigador a cobertura de uma gama de fenômenos muito mais ampla do que aquela que poderia pesquisar diretamente. Ainda segundo o autor, a pesquisa é

como um diálogo crítico e criativo com a realidade, culminando com a elaboração própria e com a capacidade de intervenção. Em tese, pesquisa é a atitude de “aprender a aprender”, e, como tal, faz parte de todo processo educativo e de emancipação do conhecimento.

Este estudo foi efetivado a partir de vasto material publicado, constituído principalmente de livros, artigos científicos e publicações periódicas, jornais, dissertações e teses, sobre os temas: Inovação, Gestão da inovação, P&D, Materiais compósitos e Resíduos naturais.

3. INOVAÇÃO, PESQUISA E DESENVOLVIMENTO

A legislação brasileira da inovação é recente e tem origem na década de 1990. Até então, a legislação cobria simplesmente atividades de C&T (Ciência e Tecnologia), predominantemente em instituições superiores de ensino e pesquisa, não era atrelada à visão linear de P&D (Pesquisa e Desenvolvimento), para gerar inovação. A criação do Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FNDCT), por meio do Decreto-Lei nº 719 de 1969, que teve a finalidade de apoiar financeiramente programas e projetos prioritários de desenvolvimento científico e tecnológico, foi um dos marcos da legislação de P&D no País.

A P&D é um processo destinado a criar um produto novo, ou mesmo aprimorar um produto já existente. Esse processo pode garantir uma vantagem competitiva nos negócios, instituições educacionais, na indústria nacional ou à nível internacional [4].

Embora a recompensa seja muito alta, em um projeto de inovação tecnológica (do qual P&D é a primeira fase) o processo pode ser complexo e arriscado. Por esse motivo, os esforços de P&D de uma empresa devem ser cuidadosamente organizados, controlados, avaliados e gerenciados [5].

A Lei de Inovação federal é a Lei nº 10.973, de 02 de dezembro de 2004, regulamentada pelo Decreto nº 5.563 de 11 de outubro de 2005. Segundo Vettorato [6], esta lei teve como referência básica a lei francesa de inovação, “Loi sur l’innovation et la recherche 1999 – França”. A Lei de Inovação federal regula os incentivos à inovação e à pesquisa científica e tecnológica no ambiente produtivo, estabelecendo medidas, com vistas à capacitação e ao alcance da autonomia tecnológica e ao desenvolvimento industrial do País, nos termos dos artigos 218 e 219 da Constituição Federal.

A lei traz conceitos e definições, para seu entendimento, entre elas:

- Inovação: é a introdução de novidade ou aperfeiçoamento no ambiente produtivo ou social que resulte em novos produtos, processos ou serviços;

- Instituição Científica e Tecnológica - ICT: é o órgão ou entidade da administração pública que tenha por missão institucional, dentre outras, executar atividades de pesquisa básica ou aplicada de caráter científico ou tecnológico.
- Núcleo de Inovação Tecnológica - NIT: é o núcleo ou órgão constituído por uma ou mais ICT com a finalidade de gerir sua política de inovação.

A definição de inovação na Lei de Inovação federal é bastante genérica, com foco na inovação tecnológica. A mesma descreve, com abrangência, como sendo a introdução de novidade ou aperfeiçoamento no ambiente produtivo que resulte em novos produtos, processos ou serviços.

Para o meio empresarial, a inovação não pode ser vista apenas como uma oportunidade de iniciar um empreendimento, crescer em um negócio existente ou mesmo sobreviver, mas, uma maneira de definir os rumos da indústria, da empresa ou mesmo da comunidade onde a organização ou entidade está inserida [4], sendo difícil encontrar argumentos que se posicionem contra a premissa de que a inovação tende a ser cada vez mais importante nos próximos anos.

Segundo Vettorato [6] a portaria do MCTI nº 327/10, descreve que uma Inovação Tecnológica é definida como a concepção de novo produto, ou processo de fabricação, bem como a agregação de novas funcionalidades e características ao produto, ou processo que implique melhorias incrementais e algum efetivo ganho de qualidade e produtividade, resultando maior competitividade no mercado ou setor em que esteja inserido.

INOVAÇÃO DE PRODUTO	
Produto tecnologicamente novo (bem ou serviço industrial)	É um produto cujas características fundamentais (especificações técnicas, usos pretendidos, <i>software</i> ou outro componente imaterial incorporado) difere m significativamente de todos os produtos previamente produzidos.
Melhoria incremental de produto (bem ou serviço industrial)	Refere -se a um produto previamente existente, cujo desempenho foi substancialmente aumentado ou aperfeiçoado tecnologicamente. Um produto simples pode ser aperfeiçoado (no sentido de se obter um melhor desempenho ou um menor custo) por meio da utilização de matérias primas ou componentes de maior rendimento. Um produto complexo, com vários componentes ou subsistemas integrados, pode ser aperfeiçoado via mudanças parciais em um dos componentes ou subsistemas.
Não são incluídas	As mudanças puramente estáticas ou de estilo e a comercialização de produtos novos integralmente desenvolvidos e produzidos por outra empresa.

Quadro 1. Principais características de polímeros termoplásticos e termorrígidos [21]

A essência do gerenciamento do processo de inovação tecnológica consiste na mobilização e coordenação dos recursos e atores internos da corporação, tais como: P&D, marketing, operações, RH, financeiro, novos negócios; além de atores e recursos externos à empresa como os clientes, fornecedores, instituições de pesquisa, instituições de fomento, entre outros.

A atividade de P&D é uma das principais fontes de mudança organizacional de uma empresa e requer o desenvolvimento de projetos que, muitas vezes, não fazem parte da rotina dos profissionais. Além disso, essas iniciativas podem trazer níveis de incertezas consideráveis, mas, em contrapartida, são capazes de transformar ciência em tecnologia e trazer novas oportunidades de negócios, bem como levar riqueza para toda a cadeia produtiva e garantir o acesso ao mercado [7, 8].

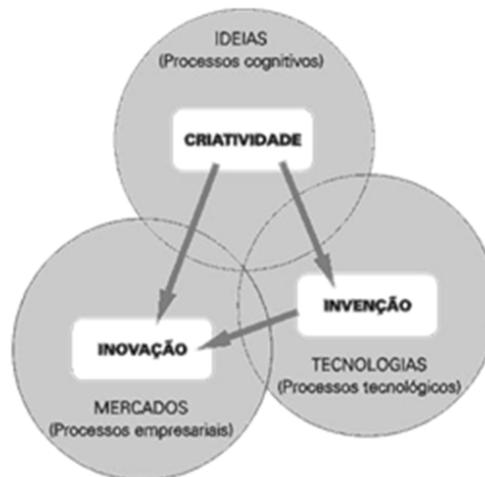


Figura 1. Modelo de Gestão Estratégica da Inovação Tecnológica [8, 9]

De acordo com Davila [4] a inovação do modelo de negócios é quase tão importante quanto a inovação tecnológica. A gestão estratégica da inovação busca estruturar, sob uma perspectiva estratégica, recursos, processos, ferramentas e práticas organizacionais de maneira sistêmica, a fim de que a inovação não seja algo espontâneo ou aleatório na empresa, mas um processo organizado, crescente e permanente.

Uma análise da relação entre inovação e desenvolvimento sustentável pode ser feita sob a ótica da tripla linha de base, conforme apresentada na Figura 2. Essa visão adota como base o tripé da sustentabilidade e estabelece uma relação sistêmica entre as dimensões da inovação [7].



Figura 2. O tripé da sustentabilidade [7]

Para alcançar o objetivo de ser assim percebido pelo consumidor, a orientação é a redução do uso dos recursos não renováveis e o aumento dos recursos renováveis, por meio do acréscimo do tempo de ciclo de vida dos produtos. Os tópicos a seguir tratam de alguns pontos estratégicos para serem observados na relação de custo, valor e preço no processo de inovação na cadeia de produção.

4. MATERIAIS COMPÓSITOS

Compósitos são combinações de dois ou mais materiais em que um dos materiais, é a fase de reforço (fibras, folhas ou partículas) e a outra é a fase matriz (polímero, metal ou cerâmica). Os materiais compósitos podem ter vários componentes como reforço, podendo ser utilizados diversos materiais poliméricos, cimento e materiais metálicos [10].

Os compósitos de matriz polimérica são produzidos e comercializados principalmente a partir da aplicação de resina como matriz com diferentes materiais de reforço. O polímero (resina) é classificado em dois tipos: termoplásticos (polietileno (PE), polipropileno (PP), poliéter éter cetona (PEEK), cloreto de polivinila (PVC), poliestireno (PS), outros) e termorrígidos (epóxi, poliéster, fenol-formaldeído, outros) que reforça diferentes tipos de fibra como natural (vegetais, animais, minerais); além das fibras sintéticas para diferentes aplicações. Em compósitos de matriz metálica, o metal é uma parte importante do elemento e outra parte pode ser outro metal, cerâmica ou compostos orgânicos [11, 12].

As fibras naturais tem muitas vantagens sobre as fibras sintéticas. Atualmente, vários tipos de fibras naturais são investigadas para uso em compósitos lignocelulósicos, incluindo linho, cânhamo, juta, madeira, casca de arroz, trigo, cevada, aveia, centeio, bagaço de cana, bambu, capim, junco, kenaf, rami, dendezeiro, sisal, coco, aguapé, sumaúma, amoreira de papel, fibra de bananeira, fibra de folha de abacaxi, outros [13]. As fibras naturais são amplamente divididas em três categorias dependendo da sua origem: vegetal, animal e mineral. As fibras naturais à base de plantas são de natureza lignocelulósica composta de celulose, hemicelulose e lignina, enquanto as fibras de origem animal tem a base de proteínas, por exemplo, seda e lã. Em geral, um composto à base de fibra mineral utiliza o amianto, identificado como silicate base mineral [13, 14].

Para a produção de compósitos poliméricos com reforço lignocelulósico, exige-se conhecimento nas áreas de misturas poliméricas, de processamento de polímeros, e que, para sua fabricação industrial, deverá avaliar toda a cadeia industrial da reciclagem de polímeros termoplásticos e termorrígidos, que engloba a coleta, identificação de plásticos, moagem, lavagem, processamento e comercialização. Diversos tipos de plástico podem ser utilizados para obtenção da madeira plástica, como: PEBD (Polietileno de Baixa Densidade), PEAD (Polietileno de Alta Densidade), PET Poli(tereftalato de etileno), PVC Poli(cloreto de vinila), PP (Polipropilento) e resinas epóxi [15].

4.1 FIBRAS NATURAIS

As fibras são materiais que possuem geometria uniforme e grandes comprimentos em relação ao seu diâmetro, sendo que sua função varia de acordo com suas propriedades físico-química. Cada tipo de fibra possui características particulares e o seu aproveitamento como matéria-prima baseia-se em suas propriedades, como a capacidade de alongamento, resistência, densidade, disponibilidade, entre outros.

Pode-se enumerar as principais vantagens das fibras vegetais, que são as seguintes: baixa massa específica; maciez e abrasividade reduzida; recicláveis, não tóxicas e biodegradáveis; baixo custo; estimulam emprego na zona rural e baixo consumo de energia na produção [16].

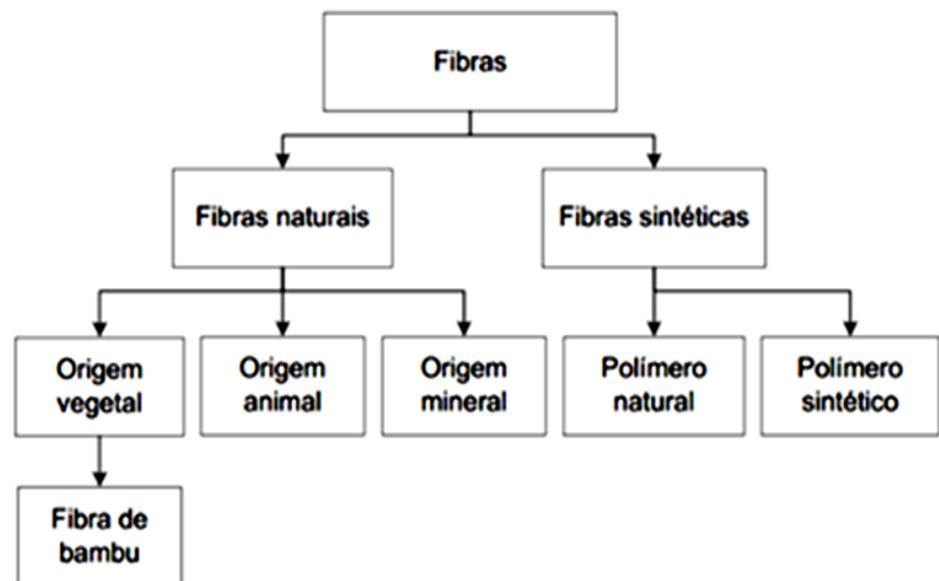


Figura 3. Classificação dos tipos de fibras [17]

Quanto as desvantagens e limitações, deve-se levar em conta a acentuada variabilidade nas propriedades mecânicas e baixa estabilidade dimensional; alta sensibilidade a efeitos ambientais, tais como variações de temperatura e umidade; as de origem vegetal sofrem significativa influência referentes ao solo, época da colheita, ao processamento após a colheita e à localização relativa no corpo da planta; baixas temperaturas de processamento, isto é, não toleram mais que 200 °C durante a consolidação no interior da matriz de um compósito [16, 18].

Na Tabela 1 são apresentados dados comparativos das propriedades mecânicas e características de fibras vegetais e fibras de reforçamento convencionais.

De acordo com os levantamentos bibliográficos, identifica-se que vários trabalhos foram realizados com a possibilidade de utilização de materiais lignocelulósicos para confecção de painéis compósitos com uso de partículas. Nota-se, no entanto, a elevada utilização do adesivo à base de uréia-formaldeído e fenol-formaldeído

como matriz polimérica. No entanto, existe uma tendência mundial para o uso de produtos biodegradáveis, não poluentes e originados de insumos renováveis.

Fibras	Densidade (g cm ⁻³)	Alongamento (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Modulo Young (GPa)
Algodão	1,5 – 1,6	7,0 – 8,0	287 – 597	5,5 – 12,6
Juta	1,3	1,5 – 1,8	393 – 773	26,5
Rami	–	3,6 – 3,8	400 – 938	61,4 – 128,0
Linho	1,5	2,7 – 3,2	345 – 1035	27,6
Sisal	1,5	2,0 – 2,5	5511 – 635	9,4 – 22,0
Fibra de coco	1,2	3,0	175	4,0 – 6,0
Caruará	1,4	4,2	890 – 4200	50,4
Vidro - E	2,5	2,5	2000 – 3500	70,0
Vidro - S	2,5	2,8	4750	86,0
Aramida (normal)	1,4	3,3 – 3,7	3000 – 3150	63,0 – 67,0
Carbono (padrão)	1,4	1,4 – 1,8	4000	230,0 – 240,0

Tabela 1. Valores de densidade, propriedades mecânicas de fibras naturais e fibras convencionalmente utilizadas como reforço em compósitos [17].

Vale ressaltar que embora grande parte da tecnologia envolvendo a utilização de partículas de madeira em compósitos termoplásticos tenha sido desenvolvida para espécies amplamente utilizadas como os eucaliptos e pinheiros, não haveria sentido em se utilizar espécies nobres ou madeira nova para desenvolvimento de compósitos alternativos.

4.2 MATERIAIS POLIMÉRICOS

Para Canevarolo [19], um polímero pode ser definido como uma macromolécula composta por muitas dezenas de milhares de unidades de repetição denominadas de meros, que estão ligadas por ligações covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma única unidade de repetição (mono). Os mesmos são divididos em duas grandes categorias: os termoplásticos e termofixos.

Mallick [20] descreve que nos polímeros termoplásticos, as moléculas individuais não são quimicamente ligadas. As mesmas são unidas por ligações secundárias ou forças intermoleculares, como as de Van der Waals e ligações de hidrogênio. Por este processo, um polímero termoplástico pode ser fundido pelo calor e reformulado muitas vezes, conforme desejado.

Principais características	
Termoplásticos	Termorrígidos
Reciclável mecanicamente	Não reciclável mecanicamente
Tempo ilimitado de armazenamento	Tempo limitado durante o processamento
Alta viscosidade quando fundido	Alta resistência à fluência
Baixa resistência à fluência	Cura sob temperatura ambiente ou temperatura elevada
Temperatura de uso limitada. Baixa estabilidade térmica	Alta resistência térmica e dimensional. Excelente propriedade em compósitos

Quadro 2. Principais características de polímeros termoplásticos e termorrígidos [21]

Mallick [20] ainda relata que, o polímero termofixo, apresenta a característica em que suas moléculas são quimicamente unidas entre si por ligações cruzadas (*cross-links*), formando uma estrutura tridimensional e rígida. Uma vez que estas ligações cruzadas são formadas durante a reação de polimerização, também chamada de reação de cura, após esta reação, o polímero termofixo não pode ser fundido pela aplicação de calor e pressão.

4.3 COMPÓSITOS DE POLÍMEROS COM FIBRAS VEGETAIS NATURAIS

A utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais não é recente e as primeiras patentes datam da década de 1960. A partir da década de 1990, uma visão mais realística e ecológica do processo industrial fez ressurgir o interesse em materiais renováveis, tais como as fibras e os óleos vegetais, principalmente na indústria automotiva. Associado aos aspectos ecológicos, há também os aspectos tecnológicos e as vantagens econômicas no uso destes materiais [22].

Compósito plástico-madeira (WPC) é um compósito feito de madeira e termofixo ou termoplástico. Os materiais compósitos estão classificados em três grupos principais: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais, conforme Figura 4.



Figura 4. Classificação dos tipos de fibras [23]

A fase contínua que é a matriz, tem a função principal de transferir as tensões de reforço além de envolver a fase dispersa, protegendo-a contra umidade, agentes mecânicos, químicos e orgânicos, além de dar forma ao material compósito final. A fase dispersa, reconhecida como reforço ou carga, é responsável por absorver as cargas mecânicas aplicadas sobre o compósito, além de prover a rigidez e a resistência mecânica aos compósitos [14, 24].

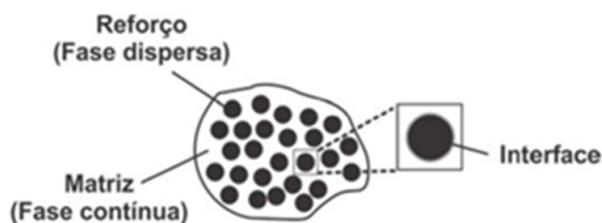


Figura 5. Fases de interação dos materiais compósitos [25]

Para a produção de compósitos é permitido a utilização de materiais produzidos artificialmente e de materiais naturais (matriz orgânica), como opção para diferentes aplicações para distintos setores da indústria, como embalagens, construção civil, indústria automotiva, aeronáutica, entre outras [26].

O uso de resinas termofixas, como os poliésteres, epóxi, poliuretanos, vinil-éster e resinas fenólicas se destacam por apresentar baixo custo de utilização para integrar compósitos reforçados com fibras de vidro ou com materiais fibrosos. Conforme descrito por Cantwell e Morton [21].

A Figura 6 mostra uma classificação quanto aos tipos e formas de materiais que podem constituir um compósito. As propriedades dos materiais compósitos podem apresentar balanceamento entre as propriedades dos elementos que o constituem, que resultará em um material com propriedades superiores ao da fase matriz.

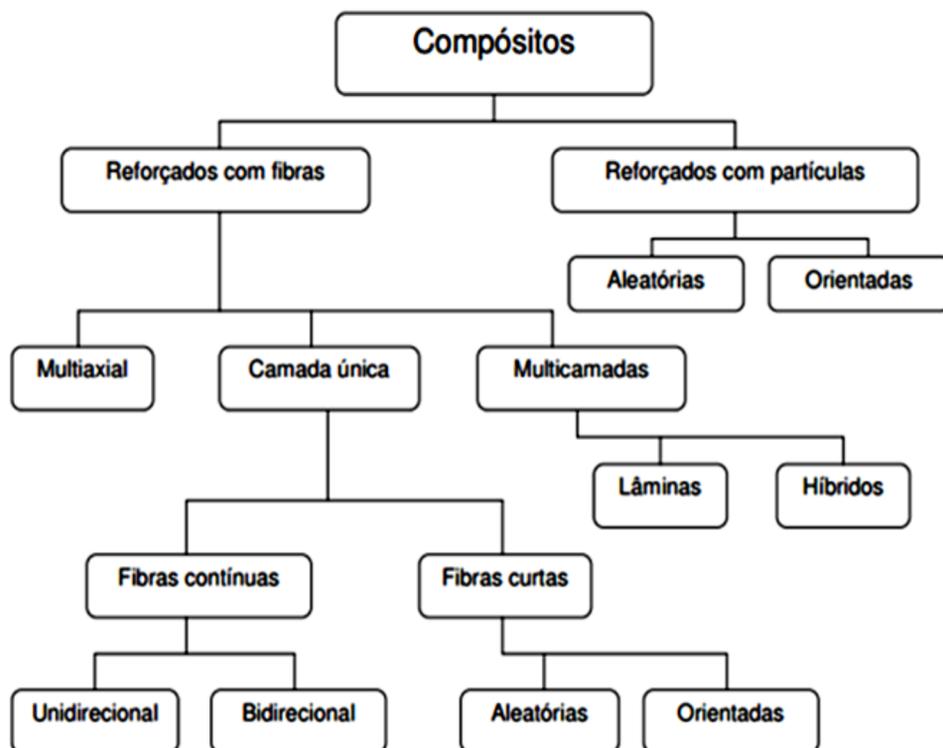


Figura 6. Classificação dos materiais compósitos [27]

O que define as propriedades mecânicas dos compósitos é sua estrutura nas suas fases constituintes, as frações mássicas dos componentes, a geometria da fase dispersa como forma das partículas, o tipo, tamanho, a distribuição e orientação, outro fator importante é o percentual de mistura dos componentes, assim como do nível de adesão entre as fases [28].

Diversas técnicas têm sido sugeridas para melhorar as propriedades de plásticos modificados com fibras lignocelulósicas. A adição de auxiliares de processamento, tais como estearato de cálcio e ceras de polietileno, e de compatibilizantes como polímeros funcionalizados, facilita a processabilidade e/ou introduz maior polaridade no composto polimérico, promovendo maior dispersibilidade das fibras lignocelulósicas.

A madeira plástica é um produto de acentuada inovação que vem substituindo com vantagens a madeira natural, sendo ecologicamente correta e fabricada a partir da transformação de matérias-primas reaproveitáveis e de materiais recicláveis, como resíduos de diversos tipos de plástico e fibras vegetais. A madeira plástica apresenta todas as vantagens que o plástico em si tem: não racha, não dá cupim nem mofo, não sofre a ação de pragas, insetos e nem roedores, é resistente a umidade, maresia e ao apodrecimento, podendo ser utilizada em todos os ambientes hostis à madeira tradicional, e não requer nenhum tipo de tratamento especial [28].

5. COMPÓSITOS LIGNOCELULÓSICOS: ESTUDOS, MATERIAIS E APLICAÇÕES

Uma busca acadêmica de publicações utilizando-se as bases de dados do Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e as ferramentas de pesquisa Google Acadêmico e *Scielo* foram realizadas, considerando o período de 2007 a 2022.

Os primeiros trabalhos envolvendo a madeira plástica, no Brasil, foram desenvolvidos no IMA (Instituto de Macromoléculas) da UFRJ, na década de 1990, sendo formada a primeira linha de pesquisa regular sobre o assunto. O material desenvolvido apresentava potencial de ser aplicado na indústria de construção civil, em divisórias, pisos, treliças, e também na agropecuária, na construção de mourões de cerca, estábulos e estrados diversos [29].

Habitualmente resíduos de fibras naturais ou madeiras na forma de serragem são adicionados ao termoplástico reciclável com a intenção de melhorar suas propriedades físico-químicas, permitindo assim uma madeira plástica de qualidade para as mais variadas aplicações residenciais e industriais [30].

Especificamente no Brasil, os termoplásticos mais utilizados na fabricação de madeira plástica normalmente apresentam uma identificação em seus rótulos e não liberam gases tóxicos em seu processamento posterior [31]. Dentre os quais são usados os seguintes, informados na Quadro 2.

TERMOPLÁSTICO	UTILIZAÇÃO	SÍMBOLO
ET: Politereftalato de etileno	Embalagens de refrigerantes, óleos comestíveis, sucos e alguns produtos de limpeza	 PET
EAD: Polietileno de Baixa Densidade	Garafas de álcool, vinagre, produtos químicos e de higiene e na confecção de engrenagens e de peças em geral	 PEAD
VC: Polibrometo de Vinila	Calçados, tubos e conexões hidráulicas na parte externa de cabos elétricos	 PVC
EBD: Polietileno de Baixa Densidade	Embalagens de alimentos, sacos industriais e de lixo	 PEBD
P: Polipropileno	Potes de margarina, tampas de garrafas, diversos produtos químicos e de higiene e seringas descartáveis	 PP

Quadro 3. Tipos de termoplásticos [31].

Referente as madeiras utilizadas, verifica-se que a indústria de processamento gera bastante resíduos que podem ser classificados em três tipos diferentes: a) serragem: resíduo de operações de corte com serras metálicas, b) maravalha: resíduo de operações de plainas e beneficiadoras de madeira, e c) lenha: quando os resíduos apresentam grandes dimensões. Cerca de 5% de resíduos na forma de serragem são gerados na indústria moveleira madeireira [32].

Estudos elaborados com materiais compósitos a base de resíduos lignocelulósicos e suas aplicações estão descritos no Quadro 4.

Quadro 4. Estudos elaborados com materiais compósitos a base de resíduos lignocelulósicos.

Material	Aplicação	Comentários	Referência
Polímeros termoplásticos			
PP (virgem/v - reciclado/r) - Serragem (<i>pine flour</i>) 0.2 a 0.5 mm - anidrido maleico/am	Testes propriedades WPC	Extrusão 186-190 °C	[33]
PP - Serragem (pinheiro) anidrido maleico/am - Nanopartículas de Argila	Testes propriedades WPC com argila	Injeção 170-220-200 °C (início-bico molde)	[34]
PP, Serragem (<i>Pinus taeda</i> e <i>elliotti</i>)	Testes propriedades WPC sem aditivos	Material extrudado duas vezes e depois injetados corpos de prova	[35]
PP (virgem/v e reciclado/r), Casca arroz, Serragem, Corante (painéis externos prédio)	Blocos de WPC construção civil	Material extrudado (175-190 °C), painéis expostos a radiação UV	[36]

Continua

Continuação

Material	Aplicação	Comentários	Referência
Polímeros termoplásticos			
PET - Serragem (<i>Anogeissus leiocarpus</i>)	Painéis de WPC	Extrusão 270 °C, injeção 170-200 °C	[38]
PET, PEBD, PEAD, Serragem (sumaúma)	Testes de propriedades WPC perfil tábuas	Material de sachês/água, contêineres, garrafas/água, separados e utilizados com serragem 0-0.5, 0.5- 1.0, 1.0-2.0 mm	[39]
PEAD, Serragem (<i>Paraserianthes falcataria</i>)	Placas de WPC	Material extrudado em tábuas	[40]
PEAD - fibras (<i>Pinus taiwanensis, Trema orientalis, Phyllostachys makinoi, Cunninghamia lanceolata</i>)	Testes de propriedades WPC com fibras asiáticas	Prensagem a quente (2,5 MPa) a 180 °C por 8 min e prensagem a frio diminuindo a T até 25 °C (12 min)	[41]
PEAD - Serragem (<i>Pinus pinaster</i>) - anidrido maleico/am	Painéis de WPC	Prensagem a quente (2,5 MPa) a 180 °C por 8 min e prensagem a frio diminuindo a T até 25 °C (12 min)	[42]
PEAD, Serragem (pinheiro), 0.25 a 0.43 mm, tratamento deslignificação	Testes e propriedades WPC sem lignina	Material extrudado (180 °C) e injetado (190 °C), deslignificado/cloreto de sódio/ácido acético (AA)	[43]
Lã mineral reciclada, Fibra de madeira, PP, Anidrido maleico, Agente lubrificante, agente silano	Testes e propriedades WPC com lâ mineral	Material homogeneizado previamente, resistência à flexão diminui com acrescimento de lâ mineral, material extrudado	[44]
Serragem (<i>Pinus sylvestris</i>), zeolite, PP, anidrido maleico/am	Testes e propriedades WPC com zeolite	Material extrudado (175-190 °C) e injetado (180 °C)	[45]
Polímeros termofixos			
Resinas epóxi e fibra de Curauá	Testes e propriedades WPC com fibras de curauá	Avaliar a influência das fibras vegetais na resistência mecânica do compósito produzido	[46]
Aplicações e tratamentos das fibras de bambu e resinas termorrígidas	Testes e propriedades com fibras de bambu	Materiais que podem ser utilizados como substituto na produção de vários produtos e que já vem sendo empregado na construção civil	[47]

Continua

Continuação

Material	Aplicação	Comentários	Referência
Polímeros termofixos			
Resinas epóxi de óleo epoxidado e casca de café	Testes e propriedades com resinas epóxi e casca de café	Uso de óleos de cozinha residuais epoxidados como substituto parcial de resinas sintéticas na fabricação de compósitos lignocelulósicos	[48]
Compósitos a partir de resíduos de madeira da construção civil e resinas epóxi de óleos vegetais	Testes e propriedades com resinas epóxi e resíduos de madeira de construção civil - RCC.	Utilização de óleos vegetais epoxidados e sua aplicação como insumo na fabricação de compósitos de madeira e resinas epóxi, onde a carga orgânica é obtida de madeira de Resíduos de Construção Civil - RCC	[49]
Resinas epóxi a base de óleos vegetais para aplicação em soldagem a arco com eletrodos revestidos	Testes e propriedades com resinas epóxi.	Produção e caracterização química, térmica e mecânica de resinas epóxi a base de óleos vegetais para aplicação em soldagem a arco com eletrodos revestidos	[50]
Fibras de eucalipto alcalinizadas em matriz polimérica.	Testes e propriedades com resinas polimérica e fibras de eucalipto.	Uso de negro de fumo e fibras de eucalipto alcalinizadas em matriz de polipropileno reciclado	[51]
Fibras de sisal trançadas e dispostas aleatoriamente, processadas por moldagem por compressão a quente.	Testes e propriedades com resinas polimérica e fibras de sisal.	Compósitos poliméricos verdes reciclados reforçados com fibras de sisal trançadas e dispostas aleatoriamente, processadas por moldagem por compressão a quente	[52]

A produção de resinas termoplásticas tem aumentado significativamente no Brasil. O consumo aparente (que representa a soma do volume de produção com importações menos o volume exportado) de resinas termoplásticas tem evoluído ao longo dos últimos anos a uma taxa de aproximadamente 4,7% ao ano [53].

6. APLICAÇÕES DOS COMPÓSITOS A BASE DE RESÍDUOS NATURAIS

Um dos desafios da aplicação da madeira plástica depende da melhoria do desempenho físico e mecânico. Outra questão é a absorção de água na parte da madeira, um problema que reduz parcialmente a rigidez devido as intempéries

ambientais. A madeira plástica é majoritariamente produzida em todo o mundo na forma de placas ocas ou sólidas para *decks* em geral e substitui predominantemente a madeira, que existe em maior abundância e é em geral proveniente de áreas tropicais. Todavia, o uso da madeira plástica vai depender do tipo de material usado em sua fabricação. O Quadro 4 apresenta uma série de tipos de madeira plástica e suas características.

O processo convencional de reciclagem de materiais poliméricos segue a ordem da coleta seletiva, classificação, lavagem e peletização. As garrafas PET são as campeãs, o PET por suas características e sua classificação tornou-se muito popular na indústria. Assim, grandes quantidades de PET são reciclados e isto provocou a valorização deste tipo de resíduo e criou condições de haver uma cadeia de reciclagem sustentável. Já os resíduos lignocelulósicos, tem sua origem na indústria madeireira, de móveis, na construção civil e nas diversas lavouras de produção de produtos agrários.

Como fator de inovação e a constante preocupação com o meio ambiente e o melhor uso dos recursos naturais faz com que se pense cada vez mais em soluções ecologicamente corretas para diversos materiais. Neste contexto, cresce o estudo para o desenvolvimento e a aplicabilidade dos materiais compósitos, produzidos por meio de resíduos plásticos descartados e materiais lignocelulósicos de diversas fontes. No Quadro 5 é apresentado algumas aplicações de produtos industrializados com materiais compósitos poliméricos a base de resíduos lignocelulósicos.

Quadro 5. Estudos elaborados com a utilização e aplicação de materiais compósitos a base de resíduos lignocelulósicos.

Polímero	Material lignocelulósico	Características	Referência
Polímeros termoplásticos			
PP (virgem/v - reciclado/r)	<i>Pine flour</i> + anidrido maleico	O PP reciclado tem estabilidade dimensional comparável ao PP virgem, as propriedades de tração e flexão são equivalentes, o anidrido	[33]
PP	Pinheiro - anidrido maleico/am - Nanopartículas de Argila	Baixa densidade, baixo custo, renovabilidade e reciclabilidade, propriedades mecânicas favoráveis, adição 5% nanopartículas de argila melhoram propriedades mecânicas	[34]
PP	<i>Pinus sylvestris</i> , zeolite, anidrido maleico/am	Possível fabricar formas mais complexas do que com produtos de madeira maciça, com um rendimento de matéria-prima próximo de 100%, WPCs são uma alternativa competitiva às madeiras de lei tropicais e consideram-se que requerem menos manutenção que os produtos de madeira convencional	[45]

Continua

Continuação

Polímero	Material lignocelulósico	Características	Referência
Polímeros termoplásticos			
PP	<i>Pinus taeda e elliotti</i>	A inclusão de serragem proporcionou a obtenção de compósitos com boas características mecânicas que podem ser aplicados na fabricação de diferentes materiais, empregados especificamente em ambientes externos	[35]
PP (virgem/v - reciclado/r)	Casca de arroz, Corante (painéis externos prédio)	Uso de WPC na construção civil é necessário devido ao Sistema de Industrializados (IBS) na Malásia, melhor controle de recursos materiais e custos, sustentabilidade. WPC material verde devido ao uso de materiais reciclados em sua composição	[36]
PP (virgem/v - reciclado/r)	<i>Pine flour</i> . 0.2 a 0.5 mm - anidrido maleico/am	Baixo custo de manutenção, fabricação com resíduos da indústria moveleira ou da madeira e plásticos reciclados descartados no meio ambiente, redução de impacto ambiental, alta estabilidade dimensional quando injetado/extrudado.	[33]
PP	Pinheiro, PRIEX agente acoplamento	WPC não sofre corrosão, resiste bem a podridão, decomposição e a salinidade marinha	[37]
PP	Lã mineral reciclada, anidrido maleico, agente lubrificante, agente silano	Vantagens econômicas utilizando materiais reciclados, WPCs materiais ecologicamente corretos comparados aos compósitos poliméricos tradicionais, redução da dependência de fontes não renováveis de energia e materiais, menores emissões de poluentes, menores emissões de gases do efeito estufa e recuperação de energia, biodegradabilidade de alguns componentes	[44]
PET	<i>Anogeissus leiocarpus</i>	Alta resistência e rigidez, durabilidade, baixo custo de manutenção, preços acessíveis, ecologicamente correta	[38]
PEAD	<i>Pinus pinaster</i> + anidrido maleico	Significativa relação custo-benefício e propriedades mecânicas	[42]
PEAD	Pinheiro, 0.25 a 0.43 mm, tratamento deslignificação	WPCs têm vantagens ambientais e econômicas, baixa densidade, baixa abrasão e baixo custo de material em comparação com as fibras de vidro convencionais e outros materiais inorgânicos	[43]

Continua

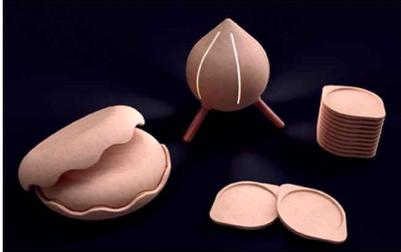
Continuação

Polímero	Material lignocelulósico	Características	Referência
Polímeros termoplásticos			
PEBD, PEAD, PET	Sumaúma	WPC conformado em qualquer forma, tamanho, desenho ou qualidade, dependendo do uso final pretendido, é renovável/ecológico, o avanço tecnológico leva a custos reduzidos, melhor desempenho, novos produtos, reciclagem de material e maior sensibilidade ambiental	[39]
PEAD	<i>Paraserianthes falcataria</i>	Produtos de WPC apresentam uma vida longa, sequestra carbono atmosférico gerando impacto ambiental positivo, madeira é usada misturada a plásticos de forma a reduzir o preço em comparação com um produto plástico sólido	[40]
PEAD	Fibras de <i>Pinus taiwanensis</i> , <i>Trema orientalis</i> , <i>Phyllostachys makinoi</i> , <i>Cunninghamia lanceolata</i>	Redução da degradação externa pelo tempo e biológica em relação à madeira, melhorias nas propriedades de flexão e resistência, menor custo, menor desgaste de equipamentos de produção e menor manutenção, produto ambientalmente amigável	[41]
Polímero	Material lignocelulósico	Características	Referência
Polímeros termofixos			
Resinas epóxi	Fibra de curauá	Alta resistência e rigidez, durabilidade, baixo custo de manutenção, preços acessíveis, ecologicamente correta	[7]
Resinas termorrígidas	Fibras de bambu	Materiais que podem ser utilizados como substituto na produção de vários produtos e que já vem sendo empregado na construção civil	[47]
Resinas epóxi de óleo epoxidado	Casca de café	Óleos de cozinha residuais epoxidados e casca de café na fabricação de compósitos lignocelulósicos	[15]
Resinas epóxi de óleo epoxidado	Madeira de construção civil - RCC	Alta resistência e rigidez, durabilidade, baixo custo de manutenção, preços acessíveis, ecologicamente correta	[49]

Na indústria, os painéis de madeira aglomerada possuem inúmeros usos, destacando-se a fabricação de móveis, tampos de mesas, laterais e portas de armários, divisórias, laterais de estantes e, de forma secundária, na construção civil [54]. Segundo Góes [55], painéis de madeira aglomerada podem ser utilizados em pisos e estruturas leves, atuando como elemento estrutural de pequeno a médio

porte em aplicações residenciais. Segundo IBÁ [56], cerca de 95% dos painéis aglomerados produzidos no Brasil são consumidos pela indústria moveleira, 4% é revendido e os outros 1% são consumidos por outros setores.

Quadro 6. Exemplos de aplicações de produtos industrializados de materiais compósitos poliméricos a base de resíduos lignocelulósicos.

Fabricante	Compósito	Aplicações	Imagem
Trex Company, Inc.	PET, PEBD, PEAD, Serragem 95% reciclados	Decks e guarda-corpos	
Inbrasil	PET, PEBD, PEAD, Serragem 95% reciclados	Mobiliário ecológico para áreas públicas e externas	
Ecopex® Indústria e Comércio	PET, PEBD, PEAD, Serragem 95% reciclados	Construção civil, fachadas e revestimentos	
NovoFibre®	Aglutinante e fibra vegetal 95% reciclados	Mobiliário, divisória de parede	
Projeto LIGNO®	Aglutinante e Serragem 95% reciclados	Transformação dos resíduos de madeira em produtos de alto valor agregado	
ORGANOID®	Produtos fabricados a partir de fibras vegetais e resina	Construção civil, painéis e revestimentos	

A utilização de compósitos oriundos de resíduos lignocelulósicos e resinas poliméricas ainda percorrerão um longo caminho até sua aplicabilidade efetiva. A falta de informação clara sobre estes compósitos acaba sendo um dos grandes impedimentos para um crescimento ainda mais acelerado destes materiais. Uma das principais alternativas para o aproveitamento dos resíduos lignocelulósicos, sejam de madeira ou de diversos produtos agropecuários, é sua transformação física em um produto de maior valor agregado para o mercado consumidor.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os materiais poliméricos de diversas ordens atualmente representam um grande passivo ambiental, por poluírem praticamente todos ecossistemas mundiais. Em contrapartida, materiais compósitos a base de polímeros e resíduos lignocelulósicos representam uma alternativa viável por estender a vida útil dos polímeros e por utilizar resíduos da indústria madeireira e da indústria agrícola. Essa afirmação é confirmada pelos diversos estudos feitos mundialmente para desenvolvimento e apresentação na forma de diversos produtos inovadores. Neste levantamento foi possível identificar que compósitos a base de polímeros e resíduos lignocelulósicos podem ser produzidos a partir de distintos materiais, basta para isso ter lignocelulósicos (como serragem e fibras vegetais) e um polímero (como PP, PET, PEAD, epóxi, resinas fenólicas, outros). A inovação e versatilidade na produção de materiais alternativos a madeira *in natura* tem tornado estes materiais uma ótima opção para a destinação eficiente e correta de plásticos no meio ambiente. Assim, inovar com o desenvolvimento de diferentes materiais compósitos a partir de resíduos vegetais, plástico e madeira reciclada, é possível criar materiais de alto desempenho, duráveis e que exigem pouca manutenção, podendo suportar as piores condições externas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FILHO, F. S. P. et al. Estratégia de gestão para inovação e sustentabilidade. Revista Interdisciplinar Científica Aplicada, v. 11, n. 1, p. 66-85, 2017.
2. BARBIERI, J. C. et al. Inovação e sustentabilidade: novos modelos e proposições. Revista de administração de empresas, v. 50, p. 146-154, 2010.
3. GIL, A. C. Como elaborar projetos de pesquisa. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2008.
4. DAVILA, T.; EPSTEIN, M. J.; SHELTON, R. As Regras da Inovação. São Paulo: Ed. Artmed, 2007.
5. CHRISTENSEN, C. M. O Dilema da Inovação - Quando as novas tecnologias levam empresas ao fracasso. São Paulo: Saraiva 2012.
6. VETTORATO, J. L. Lei de Inovação Tecnológica - Os aspectos legais da inovação no Brasil, 2017. Disponível em: <http://www.buscalegis.ufsc.br/arquivos/LEI%20DE%20INOVACAO%20TECNOLOGICA_Os%20aspectos%20legais%20da%20inovacao%85.pdf>, Acesso em: 23 de março de 2022.
7. SILVA, C. E. et al. Inovação sustentável: uma revisão bibliográfica. In: Congresso Nacional de Excelência em Gestão, 6., 2010, Niterói. Anais... Niterói, ago. 2010.
8. NEDER, R. et al. Relações entre inovação e sustentabilidade: termos e tendências na produção científica mundial. Gestão & Regionalidade, v. 35, n. 104, 2019.
9. BARNEY, J. B. Gaining and Sustaining Competitive Advantage. Prentice Hall, 2002.
10. SAGER, G. C. Otimização multiobjetivo de placas de materiais compósitos. 2021.
11. LOPES, B. L. S. Polímeros reforçados por fibras vegetais: um resumo sobre esses compósitos. Ed. Blucher: São Paulo, 2017.
12. CARDARELLI, F. Materials Handbook: A Concise Desktop Reference. Springer, 2018.
13. TAJ S.; MUNAWAR, M. A.; KHAN, S. U. Review: Natural fiber-reinforced polymer composites. Proc Pakistan Acad Sci, v. 44, n. 2, 2007.
14. BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in Polymer Science, v. 24, n. 2, p. 221-274. 1999.
15. CAVALCANTI, W. M.; FERNANDES, M. A. Técnicas de uso dos resíduos sólidos de café como agregado para briquetes/peletes e compósitos de madeira. XII CONVIBRA, Brasil. 2015. Disponível em: <<https://bit.ly/34XFIUf>>. Acesso em: 20 de março de 2022.
16. LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. Compósitos estruturais: ciência e tecnologia. São Paulo: Edgar Blucher, 2006.

17. MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. *Polímeros*, v. 18, p. 92-99, 2008.
18. PAOLI, M. A. Substituição de Fibra de Vidro por Fibras Vegetais, In: 6º Seminário das Comissões Técnicas da ABPol, 2002.
19. CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*. 1 ed. São Paulo 2002, Artliber ABpol.
20. MALLICK, P. K. *Fiber-Reinforced Composites. Materials, Manufacturing and Design*, 3 ed. CRC Press, 2008.
21. CANTWELL, W. J.; MORTON, J. The impact resistance of composite materials – A review. *Composites*, v. 22, n. 5, p. 347-362, 1991.
22. KOTIK, H. G. Fibras naturais e compósitos reforçados com fibras naturais: a motivação para sua pesquisa e desenvolvimento. *Matéria*, v. 24, 2019.
23. CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução - 9 ed.* LTC, 2016.
24. GEHLEN, L. R. Efeito da utilização de fibras lignocelulósicas (açai e curauá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado. 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Paraná, 2014.
25. ANGÉLICO, R. A. Avaliação de modelos de falhas progressivas para estruturas em material compósito. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Paulo, 2009.
26. MOTA, R. C. S. Análise da viabilidade técnica de utilização da fibra de bananeira com resina sintética em compósitos. 2010. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.
27. ASM. *Metals Hand Book*. v. 21, 2001 – Composites ASM International. <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D3878-07>> Acesso em: 12 de outubro de 2022.
28. KIELING, A.; PEREIRA, S.; SANTOS, M. C. Compósitos de madeira plástica: considerações gerais. *Scientia Amazonia*, v. 8, n. 1, p. 1-14, 2019.
29. PAULA, R. M.; COSTA, D. L. Madeira plástica: aliando tecnologia e sustentabilidade. XII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos, 2008.
30. KLYOSOV, A. A. *Wood-Plastic Composites*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
31. OLIVEIRA, E. M. R.; OLIVEIRA, E. M. R.; COSTA, R. A. *Dossiê Técnico – Madeira Plástica*. Instituto Euvaldo Lodi. IEL/BA, 2013.
32. HILIG, E. Viabilidade técnica de produção de compósitos de polietileno (HDPE) reforçados com resíduo de madeira e derivados das indústrias moveleiras. Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias. Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, 2013.

33. BHASKAR, J.; HAQ, S.; PANDEY, A. K.; SRIVASTAVA, N. Evaluation of properties of propylene-pine wood Plastic composite. *J. Mater. Environ. Sci.*, v. 3, n. 3, p. 605-612, 2012.
34. YADAV, M. Y.; YUSOH, K. B. Mechanical and physical properties of wood- plastic composites made of polypropylene, wood flour and nanoclay. Kuala Lumpur International Agriculture, Forestry and Plantation. September 12- 13, 2015.
35. BATTISTELLE, R. et al. Caracterização física e mecânica de um compósito de polipropileno reciclado e farinha de madeira sem aditivos. *Matéria*, v. 19, p. 7-15, 2014.
36. ZAINI, A. S. S. M.; RUS, A. Z. M.; RAHMAN, N. A.; JAIS, F. H. M.; FAUZAN, M. Z.; SUFIAN, N. A. Mechanical Properties Evaluation of Extruded Wood Polymer Composites. 4th International Conference on the Advancement of Materials and Nanotechnology (ICAMN IV), 2016.
37. BYK Additives and Instruments. Wood plastic composites - Addcomp Holland, 2018.
38. OLADEJO, K. O.; OMONIYI, T. E. Dimensional Stability and Mechanical Properties of Wood Plastic Composites Produced from Sawdust of *Anogeissus leiocarpus* (Ayin) with Recycled Polyethylene Terephthalate (PET) Chips. *European Journal of Applied Engineering and Scientific Research*, v. 5, n. 1, p. 28-33, 2017.
39. OLUYEGE A. O.; EKONG, A. A.; AGUDA L. O.; OGUNLEYE, B. M.; ABIOLA, J. K.; OLAYIWOLA, Y. B. PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF WOOD PLASTIC COMPOSITES PRODUCED FROM SAWDUST OF *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. AND PLASTIC WASTES. *Journal of Forestry Research and Management*, v. 14, n. 2, p. 95-112, 2017.
40. ARNANDHA, Y.; SATYARNO, Y.; AWALUDIN, A.; IRAWATI, I. S.; PRASETYA, Y.; PRAYITNO, D. A.; WINATA, D. C.; SATRIO, M. H.; AMALIA, A. Physical and Mechanical properties of WPC board from sengon sawdust and recycled HDPE plastic. *Procedia Engineering*, v. 171, p. 695-704, 2017.
41. HUNG, K. C.; YEH, H.; YANG, T. C.; WU, T. L.; XU, J. W.; WU, J. H. Characterization of Wood-Plastic Composites Made with Different Lignocellulosic Materials that Vary in Their Morphology, Chemical Composition and Thermal Stability. *Polymers*, v. 9, n. 12, 726, 2017.
42. MBAREK, T.; ROBERT, L.; HUGOT, F.; ORTEU, J. J.; SAMMOUDA, H.; GRACIAA, A.; CHARRIER, B. Study of Wood Plastic Composites elastic behaviour using full field measurements. *EPJ Web of Conferences* 6, 28005, 2010.
43. CHEN, Y.; STARK, N. M.; TSHABALALA, M. A.; GAO, J.; FAN, Y. Properties of wood-plastic composites (WPCs) reinforced with extracted and delignified wood flour. 2014.
44. VÄNTSI, O. UTILIZATION OF RECYCLED MINERAL WOOL AS FILLER IN WOOD PLASTIC COMPOSITES. Thesis for the degree of Doctor of Science. Lappeenranta University of Technology. Finland, 2015.
45. KAYMAKCI, A.; GULEC, T.; HOSSEINIHASHEMI, S. K.; AYRILMIS, N. PHYSICAL, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF WOOD/ ZEOLITE/PLASTIC HYBRID COMPOSITES. *Maderas. Ciencia y tecnología*, v. 19, n. 3, p. 339-348, 2017.

46. SILVA, A. S.; SILVA, S. M. Confecção de compósito em matriz de resina epóxi reforçado com fibra de curauá. Semana Acadêmica UNINORTE, 2020. Disponível em: <https://semanaacademica.com.br/system/files/artigos/artigo_2_4.pdf>.
47. MOURA, C. R. Aplicações e tratamentos da fibra de bambu e similares: uma revisão. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 5, n. 5, p. 460-468, 2019.
48. CAVALCANTI, W. M. et al. The Feasibility of Producing Particleboards with Waste Wood from Civil Construction and Epoxidized Waste Cooking Oils. *Fibers*, v. 10, n. 8, 2022.
49. CAVALCANTI, W. M. et al. Produção, caracterização química e mecânica de compósitos a partir de resíduos de madeira da construção civil e resinas epóxi de óleos vegetais. 3º Conresol 2020.
50. LAGE, F. C. Produção e caracterização química, térmica e mecânica de resinas epóxi a base de óleos vegetais para aplicação em soldagem a arco com eletrodos revestidos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
51. MAZIERO, R.; RUBIO, J. C. C. Uso de negro de fumo e fibras de eucalipto alcalinizadas em matriz de polipropileno reciclado. XI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2020.
52. CASTRO, B. D.; FARIA, P. E.; VIEIRA, L. M. G.; RUBIO, C. V. C.; MAZIERO, R.; Rodrigues, P. C. D. M.; RUBIO, J. C. C. Recycled green PE composites reinforced with woven and randomly arranged sisal fibres processed by hot compression moulding. *Acta Technologica Agriculturae*, v. 23 n. 2, p. 81-86, 2020.
53. PETROQUÍMICA. Petroquímica no Brasil. 2017. Disponível em: <https://petroquimica2017.wordpress.com/2017/10/16/petroquimica-no-brasil/>. Acesso em: 18 de setembro de 2022.
54. BERNARDI, R. Reconstituição de chapas de aglomerado. Bento Gonçalves: Centro Tecnológico do Mobiliário, 2006. Dossiê Técnico.
55. GÓES, J. N. L. Materiais derivados de madeira: aplicação estrutural. Campo Mourão: UTFPR, 2011.
56. INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. Relatório de 2017. Disponível em: <http://www.iba.org/images/shared/iba_2017.pdf>. Acesso em: 12 de agosto 2021.

UTILIZAÇÃO DE TRATAMENTOS QUÍMICOS EM COMPÓSITOS POLIETILENO/SISAL E A INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Bruno Dorneles de Castro
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
brunodorn_92@hotmail.com

Rômulo Maziero
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
mazieroifes@gmail.com

Juan Carlos Campos Rubio
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
juan@ufmg.br

RESUMO

A aplicação de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais em inúmeros segmentos industriais tem incentivado o surgimento de diversas tecnologias que aumentam a resistência mecânica desses materiais. Neste contexto, o uso de agentes químicos, como o hidróxido de sódio (NaOH) e o anidrido maleico (MA), são frequentemente utilizados para melhorar a adesão interfacial entre a matriz e o reforço, devido à natureza hidrofílica das fibras naturais. Este estudo teve como objetivo realizar um levantamento do estado da arte sobre o uso de tratamentos químicos em compósitos reforçados com fibras de sisal em matriz de polietileno. O estudo baseia-se na influência desses tratamentos nas propriedades mecânicas dos compósitos polietileno/sisal. Os resultados mostram que, em geral, os tratamentos químicos melhoram a adesão interfacial e contribuem para uma maior resistência ao cisalhamento entre as fases, mas a complexidade química desses agentes é de grande preocupação dentro da visão sustentável da indústria atual, opondo-se aos preceitos sustentáveis de compósitos constituídos por fibras naturais. Por fim, quanto à escolha de um determinado tratamento químico, percebe-se a importância de se considerar a relevância da utilização do agente, em função da aplicação final do material, em termos de resistência e rigidez.

Palavras-chave:

Compósitos; Polietileno;
Sisal; Fibras naturais; Fibras tratadas.

ABSTRACT

The application of polymeric composites reinforced with natural fibers in several industrial segments has encouraged the emergence of several technologies that increase the mechanical resistance of these materials. In this context, the use of chemical agents such as sodium hydroxide (NaOH) and maleic anhydride (MA) are often used to improve interfacial matrix-reinforcement adhesion due to the hydrophilic nature of natural fibers. This study aimed to carry out a survey of the state of the art on the use of chemical treatments in reinforced composites with sisal fibers in polyethylene matrix. The study is based on the influence of these treatments on the mechanical properties of the polyethylene/sisal composites. The results show that the chemical treatments improve the interfacial adhesion and contribute to a greater resistance to shear between the phases, but the chemical complexity of these agents is of great concern in the sustainable view of the industry, as opposed to the sustainable precepts of composites constituted by natural fibers. Finally, with regard to the choice of a particular chemical treatment, it is perceived the importance of considering the relevance of the use of the agent, depending on the final application of the material, in terms of strength and stiffness.

Keywords:

Composites; Polyethylene;
Sisal; Natural fibers; Treated fibers.

INTRODUÇÃO

O ambiente industrial tem sido foco de profundas discussões, devido à necessidade, cada vez mais acentuada, de identificação das potenciais formas de destinação de materiais utilizados na fabricação de um produto. Nesse contexto, a perfeita ciência do ciclo de vida do produto é um requisito importante para uma maior sustentabilidade da empresa no referido setor. Além disso, a adoção de uma política empresarial voltada para o meio ambiente garante à empresa o atendimento aos requisitos ambientais impostos por lei e possibilitam a utilização dessa prática como uma forma de fortalecer a imagem da organização para a visão do cliente, o que pode acarretar o aumento do lucro da empresa, em caso de sucesso nos planos de marketing (GUPTA; RUDD; LEE, 2014).

Neste sentido, alguns materiais tradicionais, como os polímeros sintéticos, têm sido fortemente criticados pelos pesquisadores em geral, em função da alta complexidade química de suas estruturas, o que dificulta a degradação desses materiais por agentes biológicos (LIU; ZHANG; ZHANG, 2016).

Com relação aos materiais compósitos poliméricos, o uso de reforços constituídos por fibras naturais, tem sido visto como uma das mais promissoras formas de praticar o pensamento sustentável na engenharia dos materiais, em geral. Isso tem-se verificado em diversos setores industriais, como a indústria automotiva, a aeronáutica e a construção civil (HOTO et al., 2014).

Na esfera econômica, considera-se a utilização de fibras naturais como uma forma de reduzir custos de um determinado compósito, cuja matriz possua um alto valor agregado. Além disso, o cultivo de plantas que possuem fibras aplicáveis em materiais compósitos contribui para a sobrevivência de diversos agricultores familiares, o que constitui um caráter social altamente relevante tanto para a empresa, que pode se beneficiar pelo fortalecimento social da imagem do produto, quanto para os próprios agricultores, que muitas vezes vivem apenas do lucro obtido com a venda dessas plantas (PASSOS; DIAS; CRUZ, 2005).

Apesar disso, o interesse industrial em materiais de alto desempenho, voltados para tecnologias mais avançadas, traz certas contradições a esse cenário sustentável praticado e embasado no emprego das fibras naturais. Agentes químicos, que possam melhorar a interação interfacial desses compósitos, são frequentemente utilizados em compósitos, sendo caracterizados por sofrer um complexo processo de degradação, atuando inclusive como degradantes (TEÓFILO; SILVA; RABELLO, 2010; SUN et al., 2016). Além disso, podem agredir bruscamente a estrutura física das fibras, impactando negativamente em algumas propriedades mecânicas (LOPES et al., 2010).

Um das fibras naturais mais estudadas nos últimos anos são as fibras de sisal. Com propriedades mecânicas relevantes, como baixa densidade e baixo peso, esse tipo de fibra tem sido muito empregada como reforço de materiais compósitos poliméricos, tanto em resinas termoplásticas quanto em resinas termorrígidas (AHMAD; LUYT, 2012).

OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo geral realizar um levantamento bibliográfico sobre a utilização de tratamentos químicos em materiais compósitos de polietileno reforçados com fibras de sisal, e a influência desses tratamentos em suas propriedades mecânicas. A revisão da literatura proposta teve como objetivos específicos a descrição de parâmetros de fabricação dos compósitos, como as fases constituintes, a proporção entre essas fases e os agentes químicos utilizados, e a relação desses parâmetros com os resultados encontrados pelos pesquisadores, no que se refere à alterações nas propriedades mecânicas desses materiais, sobretudo em ensaios de tração, flexão e impacto.

METODOLOGIA

O estudo de caráter exploratório apresenta diversos resultados de trabalhos de pesquisadores, enfatizando os tipos de tratamento químico e a variação encontrada nos resultados de ensaios mecânicos, em termos de resistência e rigidez, após a utilização desses agentes químicos. As principais bases de dados utilizadas foram SciELO - Scientific Electronic Library Online e Periódicos Capes, com palavras-chave de entrada: Compósitos/Composites; Polietileno/Polyethylene; Sisal/Sisal; Fibras naturais/Natural fibers e Fibras tratadas/Fibers treated.

RESULTADOS

O POLIETILENO E A FIBRA DE SISAL

O polietileno (PE) é um polímero constituído por uma longa cadeia semicristalina de átomos de carbono, com átomos de hidrogênio unidos a cada átomo de carbono, o PE é considerado um termoplástico e apresenta uma estrutura simples (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Como é comum em polímeros, a estrutura tem grande influência sobre a densidade e as propriedades mecânicas desses materiais. De acordo com Coutinho, Mello e Maria (2003), ramificações longas de cadeias em PE diminuem a densidade, enquanto que as ramificações curtas aumentam a cristalinidade e a resistência à tração.

Agrela et al. (2009) ressaltam uma forte tendência no uso de termoplásticos, como o PE, como matriz polimérica de compósitos reforçados com fibras, principalmente fibras naturais. Os autores salientam que esta tem sido uma ótima medida para a preservação do meio ambiente, devido à possibilidade de reutilização desses materiais após a utilização pelo consumidor final.

Já Candian (2007) verificou a possibilidade de uso do Polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado em elementos estruturais, na indústria civil. Porém, o autor afirma que tal aplicação depende de alguns fatores importantes, como o controle da deformabilidade do PEAD, que pode envolver a utilização de fibras de elevado módulo de elasticidade e resistência mecânica.

Por outro lado, a fibra de sisal é um polímero natural constituído por celulose (entre 65,85% e 73,00%), hemicelulose (entre 12% e 13%), lignina (entre 9,9% e 11,0%) e pectina (entre 0,8% e 2,0%) (MARTIN et al., 2009). A celulose, principal componente, possui alto grau de polimerização e é responsável pela boa resistência à tração das fibras. Já a lignina é uma substância hidrofóbica que atua como adesivo, unindo as fibras de sisal. A hemicelulose, por sua vez, é estruturalmente semelhante à celulose e participa da estabilização da parede celular com a celulose. Em menor quantidade, a pectina ajuda na ligação das paredes celulares de células adjacentes (OGATA, 2013).

Martin et al. (2009) averiguaram diferenças entre as propriedades do sisal ao longo do comprimento da fibra da folha, e a dividiram em quatro partes: de 0 a 30 cm (parte chamada de basal), de 30 a 60 cm, de 60 a 90 cm e de 90 a 120 cm (componentes da parte denominada apical). Li, Mai e Ye (2000) afirmam que as propriedades mecânicas de tração das fibras de sisal variam conforme a massa específica da amostra avaliada (Tabela 1), o que justifica também a alta variabilidade de resultados encontrados, por meio destes testes considerando esse tipo de fibras.

Tabela 1. Propriedades mecânicas do sisal, conforme diferentes massas específicas.

Massa específica (kg/mt)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Deformação à ruptura (%)	Diâmetro (µm)
1030	500 - 600	16 - 21	3,6 - 5,1	-
1400	450 - 700	7 - 13	4 - 9	-
1410	400 - 700	9 - 20	5 - 14	100 - 300
1450	530 - 700	7 - 22	3 - 9	50 - 300

Fonte: Adaptado de Li, Mai e Ye (2000).

Oriundo do México, o sisal é cultivado em vários países em desenvolvimento e, de acordo com a Conab – Companhia Nacional de Abastecimento (2015) - o Brasil é o maior produtor e exportador mundial de sisal, totalizando, em 2015, o valor de US\$ 123,9 milhões de dólares em exportações dessa fibra. No País, as plantações de sisal estão concentradas nos estados da Bahia e da Paraíba (VASCONCELOS, 2009).

Os compósitos reforçados com fibras de sisal têm ganhado muito importância no setor automobilístico, principalmente como substituta da fibra de vidro. Dentre as aplicações dessas fibras nesse setor, pode-se citar o uso como reforços de plásticos para a confecção de painéis, porta-luvas, consoles centrais e outras partes internas de automóveis (SISAL, 2009). Dentre as vantagens do uso da fibra de sisal em automóveis, pode-se citar a redução do peso do veículo (que influencia diretamente no consumo de combustível), a redução na emissão de dióxido de carbono (devido ao incentivo ao cultivo da planta) e os benefícios econômicos que a comercialização da fibra promove para pequenos agricultores, que são os principais produtores da planta (FAO, 2011).

COMPÓSITOS DE POLIETILENO REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

Araújo (2009) afirma que as fibras naturais usadas como reforço em matrizes poliméricas, como o PEAD, melhoram as propriedades mecânicas dos polímeros e servem como substitutos para reforços de fontes não-renováveis, como a fibra de vidro. Em estudo, a autora verificou o comportamento de um compósito de PEAD reforçado com fibras de curauá, obtendo resultados semelhantes com os do PEAD reforçado com fibras de vidro. Contando também com um agente acoplador (polietileno enxertado com anidrido maleico – PE-g-MA), houve melhoria, com a adição da fibra, na resistência mecânica e no módulo de elasticidade, comparado ao PEAD isoladamente.

Mulinari (2009) utilizou o PEAD como matriz em um compósito reforçado com fibras de celulose do bagaço da cana-de-açúcar, e verificou que o tratamento superficial realizado nas fibras, o tipo de processamento para a obtenção do compósito e o uso de um agente compatibilizante (PE-g-MA) influenciaram fortemente nas propriedades mecânicas do compósito. Além disso, destaca-se fibras de celulose modificadas com óxido de zircônio incorporadas na matriz de PEAD, que promoveu um aumento na resistência à tração, à flexão e ao impacto do compósito.

Lima et al. (2014) estudaram o comportamento mecânico de um compósito de PEAD reforçado com fibras de quitosana (em 5 e 10% de fibra), modificado com PE-g-MA. Os autores explicam que, devido à natureza hidrofóbica (insolúvel em água) do PEAD e hidrofílica (solúvel em água) da quitosana, o uso do PE-g-MA faz-se necessário, a fim de melhorar a compatibilidade e a adesão entre as fases. O uso desse agente proporcionou uma redução do alongamento na ruptura e na resistência ao impacto do compósito. Já a resistência à tração, foi reduzida na incorporação de 10% de quitosana e sem o uso do agente. O módulo de elasticidade, por sua vez, não foi alterado, independente do teor de quitosana e do uso do agente.

Spinacé et al. (2011) analisaram as propriedades de compósitos de PEAD e de polipropileno com reforço de 20% em massa de fibras curtas de sisal ou de curauá, com ou sem agente de acoplamento. Foi possível concluir que os compósitos, tanto de PEAD quanto de polipropileno, reforçados com curauá, apresentaram propriedades mecânicas de tração e flexão superiores aos reforçados com fibras de sisal. A única exceção foi vista nos testes de impacto, com superioridade dos compósitos reforçados com fibras de sisal.

Com base na possibilidade de se reciclar o PEAD, Bonelli, Elzubair e Suarez (2005) investigaram o uso do PEAD reciclado reforçado com fibras de piaçava (com tratamento superficial com silano e sem tratamento), com diferentes proporções (5, 10 e 15% de fibra). Os autores encontraram um melhor desempenho mecânico (resistência à tração e à flexão) com o PEAD reciclado reforçado com fibras tratadas com silano, com a proporção de 15% de fibra.

COMPÓSITOS DE POLIETILENO REFORÇADOS COM FIBRAS DE SISAL

Fávaro et al. (2010) analisaram a fibra de sisal como reforço de um PEAD reciclado. Para melhorar a compatibilidade entre as fases, as fibras de sisal (utilizadas com 5 ou 10% do volume final) foram mercerizadas com uma solução de hidróxido de sódio - NaOH (para a retirada de impurezas na superfície da fibra) e acetiladas (diminuição da hidroflicidade da fibra), enquanto que o PEAD foi oxidado em uma solução de permanganato de potássio - KMnO_4 (para a diminuição de sua hidrofobia). Segundo o estudo dos autores, o tratamento do sisal melhorou a adesão das fases e a oxidação do PEAD não influenciou nesse quesito. A incorporação das fibras de sisal no PEAD, na proporção de 10% do volume, aumentou a resistência à tração, flexão e, principalmente, ao impacto, que apresentou um aumento de 40%, comparado ao PEAD puro.

Choudhury (2008) investigou as propriedades mecânicas de tração, flexão e impacto de compósitos de PEAD reforçados com fibras de sisal em diferentes teores. Foi utilizado também um ionômero (Surlyn) como agente acoplador. De acordo com os resultados apresentados pelo estudo, conforme aumentou-se o teor de fibras (de 5% a 20% do peso do compósito), houve aproximadamente um aumento de 16% na resistência à tração e de 17% na resistência à flexão do compósito, e um aumento aproximado de 28% no módulo de elasticidade à tração e de 30% no módulo de elasticidade na flexão dos mesmos.

O trabalho de Li, Hu e Yu (2008) buscou melhorar a ligação interfacial entre o PEAD e as fibras de sisal por meio de uso de dois silanos, (3-aminopropil) trietoxissilano e gamma-metacriloxipropiltrimetoxissilano, e por meio de oxidação via KMnO_4 e peróxido de dicumila ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$). Os silanos reagem com os grupos hidroxilas, que promove a diminuição da polaridade da parede celular da fibra e, conseqüentemente, a hidroflicidade da mesma. Já a oxidação deixou a superfície da fibra áspera. Os autores verificaram que o tratamento melhorou a resistência mecânica ao cisalhamento interno do compósito, sobretudo após o uso do KMnO_4 , com um aumento de resistência em 100% (de 1,6 MPa para 3,2 MPa), se comparado ao compósito sem tratamento.

Zhao, Li e Bai (2014) investigaram, com base nas propriedades mecânicas, a influência do teor de fibra de sisal, do acoplamento entre as fases e do processo de produção em PEAD reforçados com tais fibras. Segundo os autores, um aumento de teor de fibra de sisal, com o auxílio de um agente acoplador (no caso, o PE-g-MA) melhorou as propriedades mecânicas do compósito, como a resistência à tração e à fluência.

Ahmad e Luyt (2012) estudaram o PEAD, o Polietileno de Baixa Densidade - PEBD e o Polietileno Linear de Baixa Densidade - PELBD como matrizes de compósitos reforçados com fibras de sisal, sem tratamento e com a uso de peróxido de dicumila. O compósito de PEAD com as fibras de sisal tratadas obtiveram menores módulos

de elasticidade, e resistência à tração foi menor do que no compósito com as fibras sem tratamento. Os autores relataram que o tratamento reduziu a cristalinidade do PEAD, o que influenciou negativamente na adesão entre a matriz e a fibra.

Joseph, Thomas e Pavithran (1992) estudaram as propriedades viscoelásticas do PEBD, reforçado com fibras de sisal. Os autores verificaram a influência da orientação e do comprimento das fibras utilizadas. Em um mesmo comprimento de fibra (5,8 mm) e um mesmo teor mássico de fibras (30% do peso total do compósito), a orientação longitudinal das fibras apresentou maiores valores de resistência à tração e de módulo de elasticidade (31,1 MPa e 3086 MPa, respectivamente) que a orientação aleatória (14,7 MPa e 781 MPa) e que a orientação transversal de fibras (6,1 MPa e 590 MPa).

Hong et al. (2015) utilizaram copolímeros graftizados de polietileno em compósitos de polietileno reciclado reforçados com fibras de sisal, a fim de melhorar a adesão interfacial desses materiais. Ensaio mecânicos foram realizados pelos pesquisadores para verificar a influência desses compatibilizantes, nos quais foram constatados aumento de 153% na resistência à tração desses compósitos com 7% (por peso de PE) de compatibilizantes nos compósitos, e também um aumento de 65% na resistência à flexão dos mesmos com o uso de 9% (por peso de PE) de compatibilizantes.

O estudo de Martin et al. (2003) investigou as propriedades mecânicas de compósitos de PEAD com sisal, após um tratamento de seus componentes com diclorosilano com reação por plasma a rádio frequência. Os autores verificaram que, ainda que os compósitos com tratamento no PEAD e no sisal tenham apresentado maiores valores de resistência à tração que os não-tratados e que os mesmos que tiveram apenas uma das fases tratadas, os melhores resultados, em geral, foram alcançados pelos compósitos que tiveram apenas o PEAD tratado, fato este que é explicado pelo início de degradação nas camadas superficiais de fibras lignocelulósicas, quando estas são submetidas a tratamentos por plasma.

Mokhena e Luyt (2014) utilizaram nanowhiskers de sisal (com comprimento de 197 nm e diâmetro de 12 nm) como material de reforço para o PEAD e o PEBD. Os nanocompósitos foram fabricados por moldagem em uma solução de tolueno, onde foram fundidos e prensados. Além disso, usou-se vinil-trietoxisilano na superfície dos nanowhiskers de sisal, a fim de melhorar a dispersibilidade e a compatibilidade dos mesmos entre a matriz. A presença dos nanowhiskers influenciou claramente o módulo de armazenamento do PEBD, o que não ocorreu com o PEAD. A cristalinidade dos polímeros no processo de manufatura foi muito dependente de suas morfologias. Dentre os resultados de ensaios mecânicos de tração, destaca-se uma maior deformação na ruptura no caso dos compósitos com PEAD.

Percebe-se que a utilização de tratamentos químicos pode ser considerada uma opção, no que se refere à melhorias na adesão interfacial dos compósitos. Porém, ressalta-se que as estruturas de fibras lignocelulósicas, como o sisal, pode sofrer sérios danos, impactando negativamente nas propriedades mecânicas desse material de reforço.

O estudo de Lopes et al. (2010) investigou o uso de tratamentos químicos em fibras de sisal, por meio da influência desses compostos nas propriedades mecânicas das fibras. As fibras foram condicionadas em uma solução aquosa de NaOH a 1% por 1 hora, sendo lavadas por repetidas vezes até atingir um pH neutro e secadas em estufas a 60 °C, durante 24 horas. Para um tratamento de acetilação, foram utilizadas soluções de anidrido acético e ácido acético, variando-se o tempo de reação desses agentes com as fibras (1 e 3 horas) e a temperatura do sistema (100 e 120 °C, por meio de um reator de condensação, sob agitação). O estudo mostra que, em geral, as fibras de sisal tendem a apresentar um decréscimo nas propriedades de resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento até a ruptura, quando são submetidas ao tratamento de acetilação. Tais alterações são explicadas por meio da perda de constituintes naturais da fibra, como a lignina e a hemicelulose que, após tais tratamentos químicos, são parcialmente removidos da estrutura desses materiais.

CONCLUSÕES

A partir da presente revisão bibliográfica, nota-se que a utilização de tratamentos químicos tem sido frequentemente associada ao objetivo de melhorar a adesão interfacial de compósitos, melhorando a transferência de cargas entre as fases, quando estes são solicitados mecanicamente. Apesar disso, ressalta-se que a utilização desses agentes químicos deve levar em consideração o conceito de sustentabilidade, uma vez que muitos desses compostos são extremamente agressivos ao meio ambiente, e são contraditórios ao caráter sustentável proposto na utilização de fibras naturais, em detrimento das fibras sintéticas, no contexto dos materiais compósitos.

Estudos na literatura comprovam que nem sempre há uma melhoria nas propriedades mecânicas desses compósitos, com o uso de agentes químicos. Dentro desse contexto, recomenda-se que haja uma profunda análise, nas fases preliminares do projeto de fabricação do compósito, sobre a real necessidade da utilização de um determinado tratamento químico. Tal decisão deve estar totalmente relacionada à aplicação final desse material compósito, por meio da capacidade mecânica exigida para este material, quando o mesmo estiver em operação.

Além disso, a utilização de conceitos e ideias sustentáveis na manufatura tem sido considerada uma forma de se obter uma positiva diferenciação mercadológica, ou seja, pode resultar em uma vantagem competitiva, devido à crescente busca, pelos consumidores, por materiais e produtos que não agredem ao meio ambiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PPGMEC da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG pela estrutura física e pelo apoio. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agrela, S. P., Guimarães, D. H., Carvalho, G. G. P., Carvalho, R. F., José, N. M. Preparação e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade com resíduos de fibras de piaçava da espécie *Attalea Funifera* Mart. In: Congresso brasileiro de polímeros, 10, 2009, Foz do Iguaçu. Anais... Foz do Iguaçu: Out. 2009.
2. Ahmad, E. E. M., Luyt, A. S. Effects of Organic Peroxide and Polymer Chain Structure on Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Sisal Fiber Reinforced Polyethylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 125, p. 2216-2222, 2012.
3. Araújo, J. R. Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção. 2009. 153 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
4. Askeland, D. R., Phulé, P. P. *Ciência e engenharia dos materiais*. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
5. Bonelli, C. M. C., Elzubair, A., Suarez, J. C. M. Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, v. 15, n. 4, p. 256- 260, 2005.
6. Candian, L. M. Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais. 2007. 167 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de estruturas) – Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
7. Candian, L. M., Dias, A. A. Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais. *Cadernos de Engenharia de Estruturas*, v. 11, n. 51, p. 1-16, 2009.
8. Choudhury, A. Isothermal crystallization and mechanical behavior of ionomer treated sisal/HDPE composites. *Materials science and engineering A*, v. 491, p. 492-500, 2008.
9. CONAB. Sisal 2015: Retrospectiva. 2015. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_02_04_11_15_32_sisal_conjuntura_especial_retrospectiva_2015-1.pdf>. Acesso em: 18 mai. 2016.
10. Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., Maria, L. C. S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 1-13, jan./mar. 2003.
11. FAO. New Technology For Sustainability. Global Materials Team. 2011. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Jute_Hard_Fibres/Documents/Consultation_2011/3-Duarte-Ford.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2016.

12. Fávaro, S. L., Ganzerli, T. A., Carvalho Neto, A. G. V., Silva, O. R. R. F., Radovanovic, E. Chemical, morphological and mechanical analysis of sisal fiber-reinforced recycled high-density polyethylene composites. *Express Polymer Letters*, v. 4, n. 8, p. 465-473, 2010.
13. Gupta, S., Rudd, J., Lee, N. Business sustainability through successful integration of marketing and operations. *Industrial Marketing Management*, v. 43, n. 43, p. 3-5, 2014.
14. Hong, H., Liu, H., Zhang, H., He, H., Liu, T., Jia, D. Improving the performances of polyethylene/sisal fiber composites by infiltratively compatibilizing the multi-scale interfaces. *Composite Interfaces*, v. 22, n. 6, p. 489-502, 2015.
15. Hoto, R., Furundarena, G., Torres, J. P., Muñoz, E., Andrés, J., García, J. A. Flexural behavior and water absorption of asymmetrical sandwich composites from natural fibers and cork agglomerate core. *Materials Letters*, v. 127, p. 48-52, 2014.
16. Joseph, K., Thomas, S., Pavithran, C. Viscoelastic properties of short-sisal-fiber-filled low-density polyethylene composites: effect of fiber length and orientation. *Materials Letters*, v. 15, n. 3, p. 224-228, 1992.
17. Li, Y., Mai, Y-W., Ye, L. Sisal fibre and its composites: a review of recente developments. *Composites Science and Technology*, v. 60, p. 2037-2055, 2000.
18. Liu, K., Zhang, Z., Zhang, F-S. Advanced degradation of brominated epoxy resin and simultaneous transformation of glass fiber from waste printed circuit boards by improved supercritical water oxidation processes. *Waste Management*, v. 56, p. 423-430, 2016.
19. Lima, P. S., Brito, R. S. F., Andrade, D. L. A. C. S., Canedo, E. L., Lima, S. M. S. Propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade e quitosana tratadas com polietileno modificado. In: Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, 21, 2014, Cuiabá. Anais... Cuiabá: 2014, p. 3665-3672, 2014.
20. Lopes, F. F. M., Araújo, G. T., Nascimento, J. W. B., Gadelha, T. S., Silva, V. R. Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. *Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental*, v. 14, n. 7, p. 783-788, 2010.
21. Martín, A. R., Martins, M. A., Mattoso, L. H. C., Silva, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009.

APROVEITAMENTO DE CASCA DE OVO NA PREPARAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS

Rômulo Maziero

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
maziero.ifes@gmail.com

Bruno Dorneles de Castro

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
brunodorn_92@hotmail.com

Juan Carlos Campos Rubio

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
juan@ufmg.br

RESUMO

A manufatura de materiais compósitos tem sido fortemente associada ao objetivo de combater ou minimizar problemas ambientais, devido à possibilidade de reutilização de resíduos, contribuindo para o desenvolvimento sustentável de diversos setores industriais. Nesse contexto, os resíduos de cascas de ovos têm ganhado destaque como um material biodegradável e de baixo custo, com boa aplicação como reforço particulado de materiais compósitos. Este trabalho tem por objetivo apresentar uma revisão de literatura sobre o aproveitamento e a utilização da casca de ovo de galinha na preparação de novos materiais compósitos de matrizes poliméricas e metálicas. Os resultados indicaram que é crescente a busca por alternativas de novas tecnologias aplicadas à casca de ovo, sendo imprescindível a formulação e o estudo de variadas condições experimentais, que deve considerar fatores como a natureza e a proporção mássica das fases constituintes do material compósito e os tratamentos térmicos e químicos realizados nas cascas de ovos. A definição mais adequada dos parâmetros de fabricação possibilita melhores propriedades mecânicas, o que favorece a utilização desses materiais de caráter sustentável em aplicações de alta relevância no cenário mundial.

Palavras-chave:

Casca de ovo, Compósitos, Resíduos sólidos.

ABSTRACT

The manufacture of composite materials has been strongly associated with the objective of combating or minimizing environmental problems due to the possibility of reuse of waste, contributing to the sustainable development of several industrial sectors. In this context, eggshell residues have gained prominence as a biodegradable and low cost material, with good application as a particulate reinforcement of composite materials. This work aims to present a literature review on the use and the use of chicken eggshell in the preparation of new composite materials of polymeric and metallic matrices. The results indicated that the search for alternatives of new technologies applied to eggshell is increasing, being necessary the formulation and study of various experimental conditions, which should consider factors such as the nature and the mass proportion of the constituent phases of the composite material and the thermal and chemical treatments performed on eggshells. The more adequate definition of the manufacturing parameters allows better mechanical properties, which favors the use of these materials of a sustainable character in applications of high relevance in the world scenario.

Keywords:

Eggshell, Composites, Solid waste.

INTRODUÇÃO

Os cinco maiores produtores e consumidores mundiais de ovos de galinha (China, União Europeia, Estados Unidos, Índia e Japão), em 2011, foram responsáveis por mais de 67% da produção e consumo mundial de ovos. A produção mundial de ovos representa aproximadamente 59,2 milhões de toneladas, tendo a China como maior produtora, com participação na produção mundial de 41,8% e consumo de 41,5%, destinando em torno de 90% da produção para o mercado interno. Em 2011, o Brasil foi o oitavo maior produtor do mundo de ovos para consumo, produzindo pouco mais de 1,8 milhão de toneladas. Em 2013, a produção nacional chegou a quase 1,9 milhão de toneladas. A produção brasileira de ovos para consumo cresceu, no período de 2003 a 2013, cerca de 3,3% ao ano (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013; AMARAL et al., 2016).

Levantamentos realizados pela Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA) mostram que a produção brasileira de ovos totalizou 39,1 bilhões de unidades em 2016, destinando 99,57% para o mercado interno (ABPA, 2017). Segundo o IBGE (2018), no Brasil foram produzidas 874,40 milhões de dúzias de ovos de galinha no 2º trimestre de 2018. Essa quantidade mostra um aumento de 2,0% com relação à produção do trimestre imediatamente anterior e foi 6,6% superior ao apurado no 2º trimestre de 2017. Para os segundos trimestres de 2017 e 2018, o estado de São Paulo se manteve como maior produtor de ovos dentre as Unidades da Federação, com 29,1% da produção nacional, seguido pelo Espírito Santo (9,5%), Minas Gerais (9,3%) e Paraná (8,7%).

Segundo Oliveira, Benelli e Amante (2013), são gerados aproximadamente 5,92 milhões de toneladas de resíduos de casca de ovo por ano em todo o mundo. O Brasil corresponde por aproximadamente 172.000 toneladas de resíduo em forma de casca por ano. Atualmente, existe uma enorme dificuldade no descarte final deste resíduo, onde geralmente é despejado em aterros. Este tipo de disposição resulta em altos custos para as empresas, além de causar problemas ambientais e de saúde pública. Neste contexto, como alternativa de redução dos impactos ambientais e na saúde pública causados pelo descarte desses resíduos, justifica-se o uso da casca do ovo como um resíduo biodegradável de baixo custo no reforço em matriz para compósitos (YASOTHAI; KAVITHAA, 2014; ANJALI et al., 2017). De acordo com a norma ASTM D3878-18 (2018), materiais compósitos são constituídos pela combinação de dois ou mais materiais de propriedades distintas com o objetivo de formar um terceiro material com propriedades combinadas. Esses materiais são extensamente utilizados na produção de elementos otimizados que necessitam de reduzida massa, como em componentes automotivos e aeronáuticos.

O uso de materiais residuais em compósitos poliméricos está em ascensão, principalmente devido às apreensões ambientais e econômicas. Resíduos de casca de ovo que consistem em cerca de 95% de carbonato de cálcio (CaCO_3) e 5% de materiais orgânicos, como polissacarídeos sulfatados, colágeno tipo X e outras proteínas, são conhecidos por serem um potencial risco ambiental. A casca do ovo representa cerca de 11% do peso total do ovo, a mesma tem sido intensamente estudada devido à capacidade de melhorar as propriedades mecânicas e promover a

cristalinidade em polímeros. Além disso, a densidade específica é comparativamente menor do que o carbonato de cálcio mineral e, portanto, evita dificuldades durante a fabricação de materiais compósitos (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013; HIREMATH et al., 2018; VILLARREAL-LUCIO et al., 2018a).

OBJETIVO

Este estudo teve como objetivo realizar um levantamento do estado da arte resultante de estudos sobre as potencialidades de aproveitamento e utilização de cascas de ovos, como reforço em matrizes poliméricas e metálicas para a produção de materiais compósitos.

METODOLOGIA

O trabalho de caráter exploratório apresenta diversos resultados de pesquisas, enfatizando o potencial uso da casca de ovo como fase de enchimento em matrizes poliméricas e metálicas. As principais bases de dados utilizadas foram SciELO - *Scientific Electronic Library Online* e Periódicos Capes, com palavras-chave de entrada: Casca de ovo / *Eggshell*; Compósitos / *Composites*; Resíduos sólidos / *Solid waste*.

RESULTADOS

APROVEITAMENTO DE CASCA DE OVO: POTENCIAL DE USO EM MATERIAIS COMPÓSITOS

A produção de ovos de galinha em um nível industrial generalizado levou à geração de uma grande quantidade de cascas de ovos. Estas cascas de ovos são consideradas resíduos biológicos que podem trazer prejuízos à saúde pública (ANJALI et al., 2017). No entanto, o aproveitamento de casca de ovo torna-se uma alternativa interessante na preparação de novos materiais úteis para a engenharia, devido ao elevado volume e às características do resíduo.

O uso de resíduos naturais é extensamente utilizado na indústria de polímeros como reforço na preparação de materiais compósitos. Segundo Venkatamuni, Devanathan e Christopherselvam (2016), materiais convencionais têm limitações em conseguir uma boa combinação de resistência, tenacidade e densidade. A fim de superar essa limitação, materiais compósitos são considerados como os materiais promissores de desenvolvimento recente nas indústrias automobilísticas. Por exemplo, conforme Senthil e Madan (2015), compósitos de casca de ovo têm potencial uso como agentes de reforço em materiais compósitos poliméricos devido aos principais benefícios, como boa resistência e rigidez, baixo custo e por ser um material ambientalmente amigável, degradável e renovável. Além disso, a casca de ovo atua como agente de nucleação e promove uma cristalização heterogênea na matriz polimérica (VILLARREAL-LUCIO et al., 2018a).

CASCA DE OVO EM MATRIZ POLIMÉRICA

O potencial uso da casca de ovo de galinha como material de enchimento em compósitos E-glass/epóxi foi estudado por Nayak et al. (2015). A casca de ovo foi tratada com solução de cloreto de sódio (NaCl) para remoção da membrana interna da parede do ovo. As cascas tratadas foram secas, pulverizadas e peneiradas até 150 μm . Compósitos E-glass/epóxi com onze camadas de tecido de trama simples de 128 g m^{-2} foram produzidos com 0%, 3% e 6% em massa, preenchidos com casca de ovo pela técnica de laminação manual (*hand lay-up*). Ensaios de tração e impacto foram conduzidos de acordo com as normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Os resultados dos ensaios mostraram que a incorporação de enchimentos de casca de ovo resulta em menor resistência à tração, maior módulo de tensão; com 6,63 GPa, e resistência ao impacto; com 75,384 kJ m^{-2} , com a inclusão de 6% em massa de casca (NAYAK et al., 2015). Outro estudo com casca de ovo em resina epóxi foi realizado por Jassim (2017). O mesmo avaliou a resistência ao impacto e a taxa de absorção de água de epóxi reforçado com pós de casca de ovo branco e marrom, com diferentes frações volumétricas (1%, 2%, 3%, 4% e 5%). A adição de 1% do pó branco aumentou a resistência máxima ao impacto e a resistência à água em comparação com o epóxi puro, bem como com o pó marrom na mesma porcentagem de adição.

Compósitos epóxi/pó de casca de ovo de galinha (ES) foram preparados por Hamdi e Habubi (2018). A difração de raios X (DRX) foi utilizada para estudar a microestrutura destes compósitos; os resultados mostraram que os compósitos, epóxi/3% ES e epóxi/4% ES, apresentaram estrutura cristalina. O epóxi com fração de 4% em volume de pó de casca de ovo apresentou bom resultado para o isolamento térmico em comparação com outras frações de volume (HAMDI; HABUBI, 2018).

Venkatamuni, Devanathan e Christopherselvam (2016) produziram compósitos de resina epóxi reforçada com vários percentuais em peso de fibra de coco e casca de ovo (ES) em pó para melhorar as propriedades mecânicas, tais como resistência à tração, resistência à compressão e dureza. Os ensaios foram conduzidos em corpos de prova preparados conforme o padrão ASTM. A partir dos resultados, verificou-se que o coco com casca de ovo em pó exibe uma resistência à tração de 16,49 MPa e resistência à compressão de 23,88 MPa. Isto ocorreu devido ao aumento da área superficial e da ligação interfacial das partículas na matriz. O material compósito elaborado apresentou uma resistência à tração razoável para a substituição de materiais poliméricos convencionais, como politetrafluoretileno (PTFE) e polipropileno (PP).

Hassan, Aigbodion e Patrick (2012) utilizaram partículas de casca de ovo carbonizadas e não carbonizadas como reforço na matriz de poliéster. Frações de 10% a 50% em massa de partículas de casca de ovo em intervalos de 10% foram adicionadas ao poliéster. As análises microestruturais dos compósitos particulados de poliéster/casca de ovo foram realizadas por MEV e EDS. As propriedades mecânicas e a densidade foram avaliadas por métodos padronizados. Os resultados mostraram que os valores de densidade e de dureza do composto aumentaram de forma constante com o aumento da adição de casca de ovo. A resistência à tração aumentou de 15,182 N mm^{-2} a 0% em massa de casca de ovo a um máximo de 23,4 N mm^{-2} a 40% em massa de casca de ovo não carbonizada; enquanto que aumentou para um máximo de 28,378 N mm^{-2} a 20% em massa de casca de ovo carbonizada. A resistência à compressão aumentou constantemente de 90,3 N mm^{-2} a 0% em massa de casca de ovo até um máximo de 103,6 N mm^{-2} a 50% em massa de casca de ovo não carbonizada e 116,5 N mm^{-2} a 50% de casca de ovo. O valor de dureza aumentou

de 91 HRF a 0% de casca de ovo a um máximo de 120,05 HRF a 50% em massa de casca de ovo não carbonizada e 149,45 HRF a 50% de casca de ovo carbonizada. A resistência à flexão aumentou de 76,06 N mm⁻² a 0% em massa de casca de ovo a um máximo de 97,06 N mm⁻² a 40% de casca de ovo não carbonizada; no entanto, aumentou para um máximo de 106,66 N mm⁻² a 20% em massa de casca de ovo carbonizada. A energia de impacto também aumentou de 0,1 Joules a 0% de casca de ovo a um máximo de 0,35 Joules a 30% de casca de ovo não carbonizada; no entanto, aumentou para um máximo de 0,45 Joules a 20% em massa de casca de ovo carbonizada. O melhor efeito de fortalecimento da casca de ovo carbonizada pode ser atribuído à melhor ligação interfacial entre partículas carbonizadas e matriz de poliéster.

Novo pó de casca de ovo funcionalizado (NES) com superfície de nucleação efetiva para poli (L-lactídeo) (PLLA) foi desenvolvido por Li et al. (2016). De acordo com os autores, o pó de casca de ovo resultante foi introduzido na matriz de PLLA com teor de 5%-20% em massa. Após a adição de 20% de NES, o tempo médio de cristalização de um compósito de PLLA/NES reduziu de 27,09 para 0,69 minutos a 130 °C, comparado com o de PLLA puro. Os módulos de armazenamento e tração dos compósitos aumentaram com o acréscimo de NES. Mesmo com 20% de carga, o compósito ainda apresentou boas propriedades mecânicas como resistência à tração (53,4 MPa), módulo de tensão (2460 MPa) e alongamento na ruptura (2,5%), respectivamente. As taxas de cristalização foram aumentadas para os compósitos PLLA/NES em comparação com os compósitos sem a presença de pó de casca de ovo; no entanto, a estrutura cristalina e o mecanismo de cristalização do PLLA não foram alterados apesar da incorporação do NES. Ao mesmo tempo, T_{0%}, T_{5%} e T_{50%} aumentaram em 24,7 °C, 19,3 °C e 13,5 °C, respectivamente. Os compósitos também exibiram janelas de processamento de fusão mais largas do que o PLLA puro. O NES mostrou bons efeitos de reforço na matriz do PLLA. Ambos os módulos de tração e armazenamento melhoraram com o aumento do conteúdo de NES. O resultado do trabalho mostrou que as taxas de degradação hidrolítica enzimática foram aumentadas nos compósitos PLLA/NES quando comparadas com PLLA puro. A degradação hidrolítica enzimática do PLLA puro e dos compósitos pode prosseguir por meio do mecanismo de erosão superficial. Tais biocompósitos de alto desempenho têm grande potencial em expandir a utilização de pó de casca de ovo a partir de recursos sustentáveis e aplicação prática como bioplástico com base em PLLA.

Kong et al. (2018) produziram compósitos biodegradáveis de poli (ácido láctico) (PLA) com 10% em peso de óleo de soja epoxidado (ESO) e diferentes quantidades de casca de ovo funcional (FES), com superfície modificada com fenilfosfonato de cálcio (PPCa). O comportamento mecânico e de cristalização foram estudados em termos da fração volumétrica da FES. O PLA plastificado pelo ESO mostrou uma excelente tenacidade à tração, com alongamento na ruptura aumentado em mais de 160% em comparação com 6% do PLA puro. O alongamento na ruptura para compósitos de PLA foi superior a 70%, mesmo preenchido com 30% em massa de FES. Além disso, os módulos de tração e armazenamento dos compósitos PLA/ESO/FES não sofreram deterioração significativa em comparação com o poli (ácido láctico) puro. Para o comportamento de cristalização a frio, FES com superfície modificada por PPCa melhorou a capacidade de nucleação do PLA.

Melhorias nas propriedades mecânicas do PLA pela adição de cargas de carbonato de cálcio (CaCO₃) foram obtidas por Betancourt e Cree (2017). Esses autores confeccionaram compósitos de PLA via moldagem por injeção de calcário (LS) e pós de

casca de ovo branqueada (WES) com granulometria de 63 μm e 32 μm em quantidades de 5%, 10% e 20% em massa. Propriedades mecânicas como resistência à tração, módulo de tensão e resistência ao impacto Charpy foram investigadas. Para ambos os tamanhos de partículas, a resistência à tração diminuiu à medida que o teor de carga aumentou, mas foi mais alto para uma carga de enchimento de 5% em massa. Em geral, os enchimentos de pó de 32 μm apresentaram melhor resistência à tração do que os enchimentos de tamanho 63 μm . O módulo de elasticidade aumentou com o conteúdo de enchimento e foi maior a 20% para ambos os tamanhos de partícula. Os compósitos LS/PLA tiveram melhor tenacidade do que os compostos WES/PLA. A morfologia das partículas e as superfícies fraturadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e observou-se partículas bem dispersas com superfícies fraturadas lisas. O comportamento de absorção de água dos compósitos de PLA/CaCO₃ foi estudado por imersão em água destilada a temperatura ambiente por 56 dias. O PLA virgem absorveu a menor quantidade de água, enquanto a absorção de água dos compostos de CaCO₃ foi uma função do tipo e conteúdo do pó.

O efeito de partículas de casca de ovo sobre as propriedades mecânicas de compósitos de quitosana reticulada/casca de ovo com epiclorigidrina foi avaliado por Rahmi, Marlina e Nisfayati (2017). O conteúdo de partículas de casca de ovo em cada compósito foi de 2,5% a 13,4%. A resistência à tração foi de 60% em comparação com o controle de quitosana. Os padrões de DRX exibiram a diminuição na intensidade do pico de quitosana devido à adição de epiclorigidrina como um agente de reticulação de quitosana e incorporação de partículas de casca de ovo a quitosana reticulada. A intensidade do pico aumentou devido à adição de partículas de casca de ovo. A distribuição de partículas de casca de ovo na microestrutura dos compósitos é o fator responsável pela melhoria da resistência à tração dos compósitos. A incorporação de partículas de casca de ovo em quitosana reticulada pode levar à produção de compósitos poliméricos de baixo custo (RAHMI; MARLINA; NISFAYATI, 2017).

Ayub et al. (2017) estudaram o efeito da adição de pó de casca de ovo sobre as propriedades físicas e mecânicas de compósito híbridos de borracha natural/polietileno de alta densidade/fibra de *mengkuan*/casca de ovo. A preparação do compósito utilizou o método de mistura por fusão, que foram misturados por 18 minutos a 135 °C e velocidade do rotor de 50 rpm. O compósito de NR:HDPE:MK/KT foi preparado com a relação 60:40:20. Os compósitos híbridos de casca de ovo/fibra de *mengkuan* foram produzidos com 5%, 10%, 15% e 20% em volume de fibra. As propriedades mecânicas dos compósitos foram investigadas usando ensaio de tração e impacto. A adição de pó de casca de ovo melhorou a resistência mecânica e física dos compósitos híbridos. A carga ótima de fibra foi identificada na formulação MK:KT (15:5) com a resistência à tração e módulo de tensão de 4,2 MPa e 144,7 MPa, respectivamente. O ensaio de absorção de água mostrou que os compósitos híbridos apresentam baixa absorção de água após a adição de pó de casca de ovo. A observação morfológica de compósitos híbridos apresentou uma boa dispersão do material de enchimento em comparação com compostos de enchimento individuais. O pó da casca de ovo preencheu os microporos entre a fibra e a matriz. Portanto, este estudo comprovou a adequação da adição de pó de casca de ovo como carga em compósitos híbridos.

O efeito do tamanho de partículas de casca de ovo nas propriedades térmicas e mecânicas e o uso de ácido esteárico (SA) como agente de acoplamento em matriz polipropileno foi investigado por Villarreal-Lucio et al. (2018a). Os autores verificaram que o tamanho das partículas e o ácido esteárico têm influência positiva

na cristalinidade; quanto menor o tamanho de partícula e maior a quantidade de SA e CaCO_3 , a cristalinidade é aumentada. A presença de carbonato de cálcio e ácido esteárico tem um efeito sobre o comportamento de degradação térmica, no entanto, foi necessário 20% de CaCO_3 para aumentar 5 °C a temperatura de degradação do PP, para proporções menores essa propriedade não apresentou alterações significativas. Por outro lado, o agente de acoplamento e apenas 0,5% de ES aumentaram 800 MPa de módulo de armazenamento do polipropileno. Já os autores Villarreal-Lucio et al. (2018b) obtiveram compósitos de polipropileno com partículas e nanopartículas de casca de ovo. A casca de ovo afetou o comportamento de cristalização do PP. O ensaio de tração mostrou um aumento na tenacidade em compósitos e o processo de redução de tamanho das partículas e dos cristais aumentou a tenacidade da matriz PP.

Murugan et al. (2018) analisaram os efeitos da modificação química do pó de casca de ovo de galinha (ESP) pelo agente de acoplamento de silano nas propriedades de tração, morfológicas e térmicas de compósitos de polietileno de alta densidade/pó de casca de ovo de galinha (HDPE/ESP). As propriedades de tração e morfológicas de compósitos HDPE/ESP com e sem modificações químicas foram caracterizadas por ensaio de tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV) sob diferentes cargas de ESP. A estabilidade térmica e a análise térmica dos compósitos foram realizadas por análises termogravimétrica (TGA) e calorimétrica diferencial de varredura (DSC). O resultado de DSC não mostrou diferenças significativas na temperatura de fusão e cristalização do HDPE com e sem modificação química da ESP. A resistência à tração e a estabilidade térmica dos compósitos HDPE/ESP foram melhoradas com a modificação do ESP pelo agente de acoplamento de silano. Os resultados de FTIR mostraram que o ESP foi modificado com sucesso e o componente do agente de acoplamento de silano estava presente na composição. Na presença de agente de acoplamento de silano, a interação interfacial e a adesão entre HDPE e ESP foram aumentadas.

Nik Yusuf et al. (2018) discutiram uma técnica para processamento de filme fino biopolímero usando resíduos de cascas de banana e CaCO_3 extraído de resíduos de casca de ovo. A análise de DRX confirmou que este filme fino de biocompósito mostrou padrão amorfo de casca de banana e a presença de cobre, lítio e silício contém pequeno número de cristalinidade de 29,1%. Além disso, também revelou que partículas de casca de ovo eram compostas principalmente de calcita (CaCO_3) com alta porcentagem de cristalinidade (82,9%). A calcita é a forma termodinamicamente mais estável de CaCO_3 à temperatura ambiente. Pode-se indicar que as características da casca do ovo; como a calcita comercial e a disponibilidade, torna-se a casca do ovo uma fonte potencial de enchimento para aplicações compósitas de baixo peso.

Por fim, como outra alternativa de uso da casca de ovo em compósitos, tem-se estudos de Aigbodion et al. (2018) que exploraram um reagente ecologicamente correto para o tratamento de fibras naturais utilizando solução em pó de casca de ovo para a produção de compósitos poliméricos. A fibra natural utilizada no trabalho foi a fibra de pedúnculo de banana. As fibras foram pré-tratadas com hidróxido de sódio (NaOH) e tratadas com solução em pó de casca de ovo (ES). A microestrutura, resistência à tração e absorção de água foram determinadas. A resistência máxima da fibra pré-tratada (99,844 N mm⁻²) foi alcançada na concentração de 0,25M NaOH por 1 hora. O tratamento com ES reduziu a absorção de água para 2,6%, o que representa uma melhoria de 91,6% quando comparada com a fibra bruta (35,83%). Com base nos resultados obtidos no estudo, recomendou-se que o tratamento com 20% de ES em H₂O pode ser usado para tratar fibras na preparação de compósitos poliméricos.

CASCA DE OVO EM MATRIZ METÁLICA

Agunsoye et al. (2015a) prepararam compósitos de matriz metálica à base de alumínio, a partir de latas de alumínio recicladas e partículas de casca de ovo de 150 μm . As propriedades mecânicas dos compósitos lata de alumínio/casca de ovo produzidos foram investigadas. As microestruturas dos compósitos foram examinadas após as superfícies da amostra terem sido preparadas e condicionadas com solução aquosa de 0,5 cm^3 de ácido nítrico. Micrografias revelaram que havia uma distribuição homogênea de partículas de casca de ovo dentro da matriz da lata de alumínio. A resistência ao desgaste também foi investigada sob diferentes cargas aplicadas (6 N a 14 N). Os resultados revelaram um aumento no módulo de elasticidade e tensão de elasticidade de 1.206,45 MPa e 50,23 MPa, respectivamente, da lata de alumínio fundido com 0% de partícula de casca de ovo no máximo de 3.258,87 MPa e 73,2 MPa de compósitos alumínio/12% casca de ovo. Os valores de dureza aumentaram de 66,23 VN para 75,13 VN. Houve um aumento na taxa de desgaste das amostras ensaiadas à medida que a carga aplicada aumentou. No entanto, a resistência ao desgaste da lata de alumínio/6% casca de ovo e alumínio/12% casca de ovo aumentou significativamente. Assim, a reciclagem de latas de alumínio e cascas de ovos pode ser aproveitada no desenvolvimento de materiais compósitos com matriz de metal.

Em estudos realizados por Agunsoye et al. (2015b), os mesmos utilizaram latas de alumínio recicladas com pós de casca de ovo de 215 μm para produção de compósitos. O método de agitação foi usado para melhorar a mistura apropriada do material fundido composto antes do exercício de vazamento. O processo envolveu o aumento gradual de adição do pó da casca de ovo à lata de alumínio de 2% a 12%. O material fundido foi vertido para um molde de aço pré-aquecido para confecção de barras retangulares de 250 x 120 x 120 mm. As barras foram usinadas para investigações de propriedades mecânicas e físicas. A morfologia dos pós de casca de ovo foi examinada com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura. Os resultados mostraram um aumento considerável na resistência à tração, no módulo de elasticidade e nos valores de dureza. O aumento é atribuível ao impedimento do movimento de deslocamento por pós de casca de ovo dentro da matriz da lata de alumínio. No entanto, houve uma diminuição notável na tensão de tração e na energia de impacto, respectivamente. Além disso, os compósitos desenvolvidos apresentaram densidade menor do que a amostra de controle sem adições de pó casca de ovo.

Shamim et al. (2017) analisaram ligas de Al-Si-Mg-Ti reforçadas com partículas de casca de ovo sintetizadas por processo de agitação. As microestruturas dos compósitos fabricados foram examinadas usando a técnica de metalografia em cores e as propriedades mecânicas dos compósitos: comportamento elástico, resistência à tração e tenacidade à fratura foram investigadas. A microestrutura dos compósitos casca de ovo/Al revelou matriz de alumínio, fase intermetálica dura composta por Al_2Si , Mg_2Si , Al_3Ti e partículas dispersas de CaO . As fases intermetálicas encontradas segregaram ao longo dos braços interdendríticos. A adição de casca de ovo também resultou no refinamento de grãos de ligas de Al. A força de rendimento e a UTS mostraram tendências crescentes e decrescentes. No entanto, adições mais elevadas (> 1,5% em peso) aumentaram a força de rendimento e a UTS. O ponto de escoamento das ligas de Al tornou-se óbvio pela adição de partículas de casca de ovo.

Em estudo recente, Anjali et al. (2017) incorporaram partículas de casca de ovo (ESP) tanto em forma carbonizada (C) como não carbonizada (UC) na matriz de

uma liga de alumínio-silício (Al-Si) para melhorar as propriedades mecânicas. Várias propriedades mecânicas dos compósitos resultantes, tais como resistência à tração, módulo de elasticidade, dureza, tenacidade, impacto e resistência à compressão, foram determinadas e aumentadas após a adição dos ESP, confirmando que a incorporação de resíduos ESP na matriz de Al-Si atuam como reforços. O aumento das propriedades mecânicas como a dureza (10,2% - UC, 19% - C), tração (6,61% - UC, 10,61% - C), resistência à compressão (9,12% - UC, 63,94% - C) e resistência ao impacto (30,07% - UC, 302,35% - C) foi mais pronunciado no caso de ESP carbonizados.

CONCLUSÕES

As cascas de ovos são materiais que apresentam reduzido valor com elevado volume de estocagem. A utilização dos mesmos é restrita devido aos custos de coleta, secagem, processamento, armazenamento e transporte. Deste modo, grande parte desses resíduos é disponibilizada em aterros sanitários, resultando em problemas ambientais e de saúde pública. Uma alternativa para minimizar parte destes problemas conforme estudos mostram, está no aproveitamento da casca de ovo em misturas com matrizes poliméricas e metálicas, para melhorias nas propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas de compósitos. Este novo conceito na concepção de produtos a partir de resíduos de fontes renováveis promove a incorporação da sustentabilidade em diversos segmentos industriais.

Portanto, apesar das opções de utilização das cascas de ovos como novos materiais úteis a engenharia, ainda existe a permanência das propriedades altamente poluidoras desse resíduo que, ao aproveitá-lo, evita-se a disposição em rios e lagos próximo as indústrias produtoras, no entanto, o fato das alternativas de tecnologia não reduzirem o potencial poluidor, mostra-se como oportunidade para estudos relacionados a este tema.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PPGMEC da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG pela estrutura física e pelo apoio. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agunsoye, J. O., Bello, S. A., Yekinni, A. A., Raheem, I. A., Idehenre, M. M., Idegbekwu, T. E., Oderinde, A. D. Potential of Recycled Aluminium Cans and 215 μm Sized Eggshell Powder for Low Cost Metal Matrix Composites. *Journal of Metallurgical Engineering*, v. 4, p. 24-116, 2015b.
2. Aigbodion, V. S., Edokpia, R. O., Asuke, F., Eke, M. N. Development of Egg Shell Powder Solution as Ecofriendly Reagent: for Chemical Treatment of Natural Fibers for Polymer Composites Production. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, v. 9, n. 2, p. 559-564, 2018.
3. Amaral, G. F., Guimarães, D. D., Nascimento, J. C. O. F., Custodio, S. Avicultura de postura: estrutura da cadeia produtiva, panorama do setor no Brasil e no mundo e o apoio do BNDES. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n. 43, p. 167-207, 2016.
4. American Society for Testing and Materials. ASTM D3878-18, Standard Terminology for Composite Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA. 2018. 6 p.
5. Anjali, R. M., Shivani Bhandari, A. P., Arpit Saxena, S., Nitin Kumar, N. C., Dheeraj Gunwant, P. L. S. Fabrication and Mechanical Testing of Egg Shell Particles Reinforced Al-Si Composites. *International Journal of Mathematical, Engineering and Management Sciences*, v. 2, n. 1, p. 53-62, 2017.
6. Associação Brasileira de Proteína Animal. ABPA. Relatório Anual da ABPA 2017. 2017. 133 p.
7. Avella, M., Cosco, S., Di Lorenzo, M. L., Di Pace, E., Errico, M. E. Influence of CaCO_3 nanoparticles shape on thermal and crystallization behavior of isotactic polypropylene based nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 80, n. 1, p. 131-136, 2005.
8. Ayub, F. F. H., Mohamed, W. Z. W., Piah, M. R. M., Baharum, A. Mechanical and physical properties of natural rubber/high density polyethylene hybrid composites reinforced with mengkuang fiber and eggshell powder. *Journal of Polymer Science and Technology*, v. 2, n. 2, p. 62-66, 2017.
9. Betancourt, N. G., Cree, D. E. Mechanical Properties of Poly (lactic acid) Composites Reinforced with CaCO_3 Eggshell Based Fillers. *Soft Materials and Biomaterials*, v. 2, n. 47, p. 2545-2550, 2017.
10. Freire, M. N., Holanda, J. N. F. Characterization of avian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste. *Cerâmica [online]*, v. 52, n. 324, p. 240-244, 2006.
11. Freire, M. N., Sousa, S. J. G., Holanda, J. N. F. Using eggshell in red wall tiles. *Waste and Resource Management*, v. 161, n. 1, p. 23-27, 2008.

12. Hamdi, W. J., Habubi, N. F. Preparation of epoxy chicken eggshell composite as thermal insulation. *Journal of the Australian Ceramic Society*, v. 54, n. 2, p. 231-235, 2018.
13. Hassan, S. B., Aigbodion, V. S., Patrick, S. N. Development of polyester/egg shell particulate composites. *Tribology in Industry*, v. 34, n. 4, p. 217-225, 2012.
14. Hiremath, P., Shettar, M., Shankar, M. C. G., Mohan, N. S. Investigation on Effect of Egg Shell Powder on Mechanical Properties of GFRP Composites. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 1, p. 3014-3018, 2018.
15. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. IBGE. Indicadores IBGE. Estatística da Produção Pecuária. 2018. 52 p.
16. Jassim, W. H. Preparation of the Epoxy/Chicken Eggshell Composites to use in Surfaces Coating. *Ibn AL- Haitham Journal For Pure and Applied Science*, v. 29, n. 1, p. 437-444, 2017.
17. Kong, J., Han, C., Yu, Y., Dong, L. Production and characterization of sustainable poly(lactic acid)/functionalized- eggshell composites plasticized by epoxidized soybean oil. *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 20, p. 14386-14397, 2018.
18. Li, Y., Xin, S., Bian, Y., Xu, K., Han, C., Dong, L. The physical properties of poly(L-lactide) and functionalized eggshell powder composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 85, p. 63-73. 2016.
19. Murugan, S., Munusamy, Y., Muniandy, M., Ismail, H. Development of HDPE modified eggshell composite. *Polymer Composites*, v. 39, n. 5, p. 1630-1637, 2018.
20. Nayak, S. Y., Heckadka, S. S., Sharma, P., Aman, I., Dey, S. Use of egg shell particulate as fillers in e-glass/epoxy composites. In: *Proceedings of International Conference on Mechanical Engineering and Industrial Automation*. Dubai, 2015.
21. Nik Yusuf, N. A. A., Abdul Razab, M. K. A., Abdullah, N. H., Mohamed Noor, A., Yusoff, M., Ali, A., Mohd Kamal, N., Ameram, N., Nordin, M. N. Characterization of Bio-Polymer Composite Thin Film Based on Banana Peel and Egg Shell. *International Journal of Current Science, Engineering and Technology*, v. 1, n. 1, p. 546-550, 2018.
22. Oliveira, D. A., Benelli, P., Amante, E. R. A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *Journal of Cleaner Production*, v. 46, n. 1, p. 42-47, 2013.
23. Rahmi, R., Marlina, M., Nisfayati, N. Effect of Eggshell on Mechanical Properties of Epichlorohydrin Crosslinked Chitosan/Eggshell Composites. *Oriental Journal of Chemistry*, v. 33, n. 1, p. 478-482, 2017.
24. Senthil, J., Madan, R. P. Preparation and Characterization of Reinforced Egg Shell Polymer Composites. *International Journal on Mechanical Engineering and Robotics*, v. 3, n. 3, p. 2321-5747, 2015.

25. Shamim, S., Singh, H., Sasikumar, C., Yadav, D. K. Microstructures and Mechanical Properties of Al-Si-Mg-Ti/Egg Shell Particulate Composites. *Materials Today: Proceedings*, v. 4, n. 2, p. 2887-2892, 2017.
26. Venkatamuni, T., Devanathan, R., Christopherselvam, D. Effect of Eggshell Composite Material for the Replacement of Conventional Material. *International Journal of Innovative Research and Advanced Studies*, v. 3, n. 12, p. 44-48, 2016.
27. Villarreal-Lucio, D. S., Rivera-Armenta, J. L., Martínez-Hernández, A. L., Estrada-Moreno, I. A. Effect of eggshell particle size in thermal and thermomechanical properties of pp/eggshell composites. *International Journal of Engineering Sciences and Research Technology*, v. 7, n. 4, p. 82-88, 2018a.
28. Villarreal-Lucio, D. S., Rivera-Armenta, J. L., Martínez-Hernández, A. L., Zednik, R., Estrada-Moreno, I. A. Effect of nano CaCO₃ particles from eggshell on mechanical and thermal properties in pp/eggshell composites. *Journal of Engineering Technology*, v. 6, n. 2, p. 456-468, 2018b.
29. Yasothai, R., Kavithaa, N. V. Eggshell waste is a calcium source for layers: Review. *International Journal of Science, Environment and Technology*, v. 3, n. 4, p. 1465-1471, 2014.
30. Zhang, Q. X., Yu, Z. Z., Xie, X. L., Mai, Y. W. Crystallization and impact energy of polypropylene/CaCO₃ nanocomposites with nonionic modifier. *Polymer*, v. 45, n. 17, p. 5985-5994, 2004.
31. Zhang, Z., Wang, C., Meng, Y., Mai, K. Synergistic effects of toughening of nano-CaCO₃ and toughness of β - polypropylene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 43, n. 1, p. 189-197, 2012.

PRODUZINDO LADRILHOS HIDRÁULICOS: CONEXÕES E EXPERIMENTAÇÕES EM PERNAMBUCO E NA BAHIA

Camila Brito Vasconcelos
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE
camila.bvasconcelos@ufpe.br

Maria das Graças R. Silva
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
silva.mgr@hotmail.br

RESUMO

Este artigo apresenta experimentações na fabricação de Ladrilho Hidráulico nos estados brasileiros de Pernambuco e Bahia. Os quatro experimentos apresentados ampliam as possibilidades produtivas desse artefato, utilizando meios tecnológicos e artesanais. Os resultados apresentam a estrutura utilizada em cada experimento, detalhando o procedimento e suas diferenças.

Por fim, os experimentos desenvolvidos em diferentes cidades são comparadas e apontados os possíveis desdobramentos. Também é ressaltada a importância de manter a técnica e a produção ativas para a continuidade deste artefato, ainda que adaptando os modos de fazer às tecnologias disponíveis.

Palavras-chave:

Ladrilhos-Hidráulicos, Experimentações, Conexões.

ABSTRACT

This article presents experiments in the manufacture of Hydraulic Tile in the Brazilian states of Pernambuco and Bahia. The four experiments presented expand the productive possibilities of this artifact, using technological and craft means. The results present the structure used in each experiment, detailing the procedure and its differences.

Finally, the experiments carried out in different cities are compared and possible developments are pointed out. It is also highlighted the importance of keeping the technique and production active for the continuity of this artifact, even adapting the ways of doing it to the available technologies.

Keywords:

Hydraulic tiles, Experimentations, Connections.

INTRODUÇÃO

A problemática deste artigo aborda a produção dos ladrilhos hidráulicos que apresenta relativa dificuldade nos dias de hoje em função da indisponibilidade de maquinário, ferramentas apropriadas e pessoas com domínio da técnica para produção do mesmo.

“Produzido em fôrmas de latão, o revestimento carrega a fama de ecológico pela fabricação totalmente artesanal e por não consumir energia nem emitir gases com a queima em fornos. Precisa de 30 dias para ficar pronto e exige impermeabilização para evitar manchas. Tal e qual um quadro, possibilita uma infinidade de desenhos e cores. Por isso cobre tão bem pisos e paredes.”(CASA E JARDIM, 2013b, p.01)

Sobre o processo de fabricação: “...as manipulações sucessivas que preparam a argamassa, se carece de prensa adequada para moldar nas fôrmas e proporções preferidas os ladrilhos que, sob cobertura enxuta e prateleiras, são expostos ao ar até a seca final” (NACIONAL, 1870).

Poucos são os fornecedores das fôrmas necessárias e funileiros dispostos a fazê-las por encomenda. Quando esses profissionais fazem as fôrmas cobram um preço alto devido à pouca oferta e exclusividade do serviço no mercado. Mas, apesar desse panorama é crescente o interesse de empresários e pessoas pelo produto.

O ladrilho hidráulico tem despertado o olhar de muitos investidores, pesquisadores e curiosos e o design tem sido grande ferramenta de atuação frente a preservação de patrimônio, “...preservando a memória visual de bens tombados que fazem parte do contexto das cidades, dos espaços construídos e conseqüentemente dos sujeitos observadores que constroem essas memórias” (VASCONCELOS, 2014)

A fim de verificar diferentes possibilidades de produção deste artefato, pesquisadoras em Pernambuco e na Bahia experimentam produzir o ladrilho de maneira não convencional requisitando menos tempo, ou investimento financeiro, ou estrutura própria, possibilitando sua produção em condições diferentes das convencionais.

Os estados de Pernambuco e da Bahia foram escolhidos para as reflexões experimentadas neste trabalho tanto em função da grande ocorrência de ladrilhos hidráulicos em grande quantidade e variedade em seus patrimônios históricos quanto por terem pesquisadores ativos nas investigações sobre este artefato.

METODOLOGIA

Quanto à metodologia, são experimentadas quatro possibilidades de produção do ladrilho em diferentes condições. Em Pernambuco experimenta-se a fabricação do ladrilho com forma de plástico impressa em uma impressora 3D e a produção de ladrilhos em formato pequeno (4x4cm) com fôrma própria, desenhada especificamente para esse fim (VASCONCELOS, 2017). Na Bahia experimenta-se a fabricação do ladrilho usando canos de PVC (policloreto de vinil) para delinear os desenhos de circunferências no ladrilho e também a produção sem forma, com desenho livre (SILVA, 2019).

Os 4 experimentos ampliam as possibilidades produtivas desse artefato, utilizando meios tecnológicos e artesanais. E neste artigo são apresentados os resultados desses experimentos com a comparação dessas experiências nas pesquisas em Recife-PE e Salvador-BA, observando a estrutura do experimento em ambas.

RESULTADOS

Os 4 experimentos apresentados são:

- Experimento Pernambuco 1- PRODUZINDO COM FORMA 3D;
- Experimento Pernambuco 2- PRODUZINDO FORMATO PEQUENO 4X4;
- Experimento Bahia 1- PRODUZINDO COM TUBOS DE PVC;
- Experimento Bahia 2- PRODUZINDO EM FORMATO LIVRE SEM FÔRMA.

A fôrma, bem como sua presença ou ausência na produção deste artefato, é o foco das experimentações aqui apresentadas. Verificando possibilidades de produção do ladrilho sem a fôrma, com a fôrma, substituindo a forma por outros materiais e até inovando na produção de fôrma em 3D.

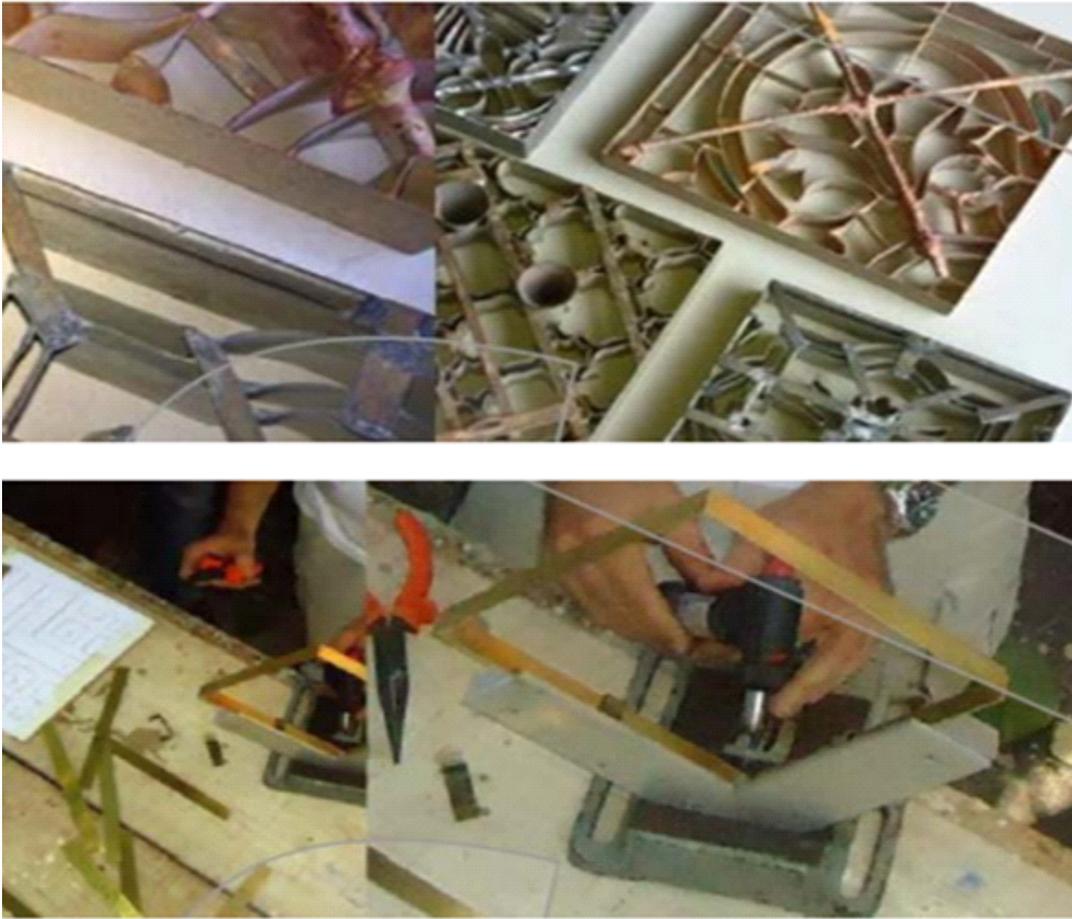
“É a peça mais elaborada, utilizada apenas para a confecção de ladrilhos com ornatos. São feitas por artesãos funileiros com chapas de metais não ferrosos como latão, alumínio, bronze e, zinco. Tanto mais os desenhos sejam complexos mais difíceis de serem elaboradas. Algumas possuem desenhos tão imbricados que exigem maestria do profissional.” (TINOCO, 2016, pág.33)

Tanto os dois primeiros, experimentos, feitos em Pernambuco, quanto os dois seguintes, feitos na Bahia, serão explicados isoladamente a seguir.

Experimento Pernambuco 1: PRODUZINDO COM FORMA 3D

Nesse experimento os ladrilhos são produzidos substituindo a forma de metal (Figura 1), utilizada na produção tradicional, por uma impressa por impressora 3D de prototipagem rápida. Esse processo acontece com a impressão da forma com o desenho desejado, através do fatiamento horizontal de finas camadas sólidas de plástico ABS (acrilonitrila butadieno estireno).

Figura 1 – Produzindo com forma 3D.



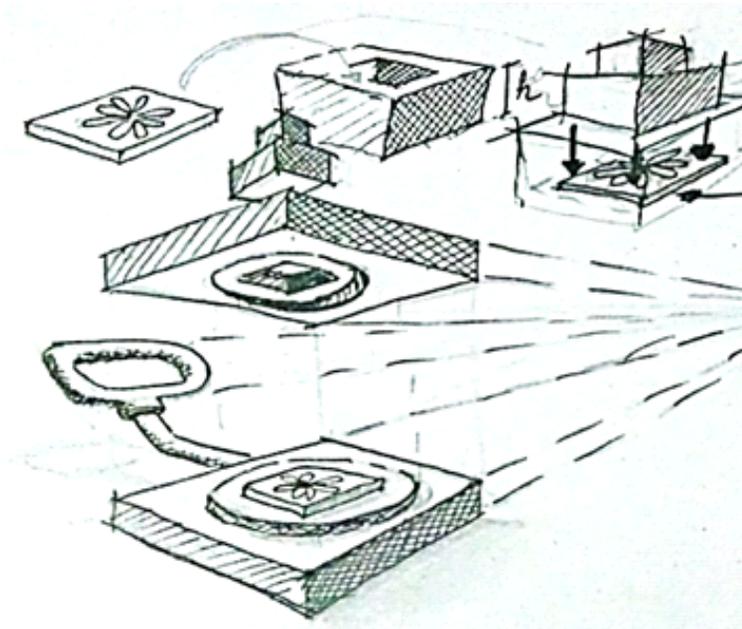
Fonte: VASCONCELOS, 2014.

O resultado final da peça apresenta separação das áreas pigmentadas do desenho com a mesma precisão da forma convencional de produção; amplia possibilidades de desenhos com partes mais finas e detalhadas; reduz o tempo e custo de produção da forma; facilita a criação de novos formatos, dentre outros benefícios. Desta forma, o experimento 1 (PE) mostrou-se válido enquanto nova possibilidade produtiva do artefato.

Experimento Pernambuco 2: PRODUZINDO FORMATO PEQUENO 4X4

Nesse experimento a pesquisadora desenvolve um novo conjunto formador de fabricação do ladrilho, admitindo dimensões reduzidas a 4 cm² (Figura 2). Os ladrilhos convencionais são fabricados nos tamanhos 20x20 cm e 15x15cm.

Figura 2 - Produzindo formato pequeno 4x4.



Fonte: VASCONCELOS, 2014.

Nesse experimento são produzidos ladrilhos com espessuras menores que as tradicionais, com 1,5cm, e tamanho também reduzido, possibilitando a aplicação da peça de ladrilho pequeno e mais fino para outras finalidades e revestimentos mais delicados. Essa possibilidade produtiva do experimento 2 (PE) também apresentou resultado satisfatório ampliando as possibilidades de aplicação de um novo formato.

Experimento Bahia 1: PRODUZINDO COM TUBOS DE PVC

Utilizando como referência os registros da história oral transmitidos por um ex-ladrilheiro da cidade de Salvador que relatou no passado ter acompanhado a produção de ladrilhos hidráulicos através do choque mecânico com auxílio de ferramenta manual de impacto, foram produzidos os ladrilhos hidráulicos. Entretanto, vale ressaltar que inicialmente cogitou-se utilizar a prensa existente dentro do NTPR (Núcleo de Tecnologia da Preservação e da Restauração), Laboratório da Universidade Federal da Bahia. E por isso foram produzidas peças hidráulicas com dimensões finais equivalentes a 12,6cm x 12,6cm.

Figura 3 – Produzindo com tubos de PVC.



Fonte: Pesquisa direta.

A base foi executada por artífice ferreiro atuante há cerca de cinquenta anos no Centro Antigo de Salvador, e os experimentos que foram desenvolvidos no âmbito da disciplina práticas em tecnologias construtivas, no curso de Arquitetura e Urbanismo da Faculdade de Arquitetura da Universidade Federal da Bahia.

Com as ferramentas em mãos, os tubos de PVC (Figura 3) com diâmetros de 38,1mm e 50,8mm foram dispostos em variadas posições como elementos definidores de desenhos para a produção de padrões de ladrilhos hidráulicos. Inicialmente distribuiu-se dois pedaços de canos com as aberturas dispostas de forma perpendicular à base da ferramenta para que funcionasse como um molde e posteriormente distribuiu-se os elementos definidores dos círculos de forma concêntrica. Quanto às cores das peças decoradas, escolheu-se o laranja e o azul por serem complementares e posteriormente se fez a utilização do branco.

Durante o processo de produção das peças, o momento de maior atenção foi o da distribuição da tinta, visando evitar deslocamento do cano no requadro, e conseqüentemente alteração bem como a retirada dos canos após a inserção da pasta colorida. Outra circunstância que demandou muito cuidado foi a retirada da forma, ou melhor, dos canos após a inserção da pasta colorida. Apesar das limitações descritas, apresenta-se como possibilidade de criar novas formas com elementos vazados acessíveis.

Experimento Bahia 2: PRODUZINDO EM FORMATO LIVRE SEM FORMA

O formato sem desenho pré definido considera a livre utilização das pastas coloridas disponíveis de forma aleatória, possibilitando a mistura de tintas e expressão individual. Como produto final (Figura 4) têm-se peças cimentícias com a camada decorada e desenhos orgânicos e a impossível reprodução de outro módulo com igual característica visual.

Figura 4 – Produzindo em formato livre sem forma.



Fonte: Pesquisa direta.

Este novo conceito vai de encontro com as tradicionais paginações que revestem pisos e paredes de edificações tradicionais e do registro a respeito das peças cimentícias, descritas da seguinte maneira: “...o ladrilho hidráulico se desenvolve sob a mesma linguagem, com o desenho de cada peça definido segundo um molde metálico, o qual é preenchido com caldas de diferentes cores, resultando em desenhos multicoloridos...”. (LAMAS, LONGO, SOUZA, 2018).

Ainda que não exista forma definida, ao optar por desenvolver este modo de reprodução, é fundamental que ao elaborar o produto esteja claro que o desenho resultante na superfície terá a ordem inversa da deposição de tintas, uma vez que a execução começa pela parte superior da camada decorada.

CONCLUSÕES

Apreciando a importância dessa técnica, crescente interesse social nesse revestimento tradicional e suas dificuldades de reprodução, neste artigo são descritos quatro experimentos que possibilitaram testar diferentes formas de produzir ladrilhos hidráulicos ponderando, na maioria dos experimentos, elementos acessíveis e de menor custo para a realidade das indústrias e mercado atuais.

Considera-se o valor artístico e técnico da produção dos ladrilhos hidráulicos, desde o funileiro até o ladrilheiro. O reconhecimento de “bens culturais de natureza imaterial que constituem patrimônio cultural brasileiro” (CARDOSO, 2000), reforça a notória importância dessas práticas, saberes e ofícios para a memória e preservação cultural.

Entretanto, é importante experimentar novas possibilidades que mantenham a técnica e a produção ativas, encantando gerações com padrões geométricos, orgânicos ou florais. Incentivando assim que a tradição seja preservada e ampliada considerando as condições disponíveis nos dias de hoje.

Com a execução dos experimentos apresentados foi possível perceber que os métodos de produção podem ser adaptados, experimentando outras formas de fazer o mesmo artefato, abrindo portas para novas possibilidades produtivas tanto para a indústria do século XXI quanto para o Mercado atual e suas novas demandas.

Além disso, reunir experiências de pesquisadores de diferentes lugares do Brasil tende a ampliar o repertório a cerca dos modos de fazer e dos saberes populares e acadêmicos sobre a produção de artefatos, como aconteceu com as conexões e experimentações apresentadas neste trabalho.

AGRADECIMENTO

As autoras agradecem às instituições de ensino superior da qual fazem parte por proporcionar o estímulo ao pesquisador para a experimentação. Bem como a todos os ladrilheiros que ao longo do tempo desenvolveram a técnica para a feitura do Ladrilho Hidráulico, nos inspirando hoje a experimentar novas possibilidades conectando pesquisas.

Nota

"Este artigo foi atualizado e adaptado do originalmente publicado pela Revista Foco Interdisciplinary Studies, VASCONCELOS, C. B. de.; SILVA, M. G. R. PRODUZINDO LADRILHOS HIDRÁULICOS: CONEXÕES E EXPERIMENTAÇÕES EM PERNAMBUCO E NA BAHIA. RevistaFoco|Curitiba(PR)|v.15.n.4|e478|p.01-09|2022. DOI: 10.54751/revistafoco.v15n4-014. Disponível em: <https://focopublicacoes.com.br/foco/article/view/478/422>. Acesso em: 10 mar. 2023."

SOBRE AS AUTORAS



Vasconcelos. Camila Brito.

Designer pernambucana é doutora em Design UFPE (2018), mestre em design UFPE (2014), bacharel em design UFPE (2009). Atualmente é professora no curso de graduação em Design da UFPE, no Campus do Agreste-CA. Atua como líder dos grupos de pesquisa 'Memoráveis: manifestações gráficas afetivas', 'Design para a multiplicidade (Design+)', é membro pesquisadora do grupo 'Nutrientes criativos: design para a sustentabilidade' e egressa do 'Memória gráfica brasileira'. Coordena projetos nas linhas de pesquisa 'Gráfica urbana e memória afetiva' e 'Design da informação em saúde e educação'. Ministra disciplinas de 'Sistemas de representação tridimensional', 'Identidade visual para meios impressos', 'Metodologia Visual' e 'Projeto de graduação em design'. Foi professora substituta (2016 a 2017) no departamento de Expressão Gráfica da UFPE, ministrando disciplinas de 'Desenho mecânico', 'Desenho arquitetônico', 'Geometria gráfica tridimensional', dentre outras. Foi docente no curso de design de moda na Faculdade SENAC-PE (2015-2019) ministrando disciplinas de 'Pesquisa e criação', 'Planejamento de coleção', 'Desenho técnico' e 'História do design e da moda contemporânea'. Foi professora de desenho nos cursos de engenharia da Faculdade Estácio de Sá (2015 a 2018). Também foi coordenadora e professora (2012 a 2015) do curso técnico de comunicação visual do ITEP no Centro Tecnológico de Cultura Digital. Formou-se técnica em comunicação visual (2011) e foi professora do curso técnico de comunicação visual da ETEPAM (2013). Foi aluna especial do mestrado em Psicologia Cognitiva da UFPE em (2010).



Silva. M. das Graças R.

Mestra em Arquitetura e Urbanismo/ UFBA (2019) na área de concentração Conservação e Restauro, possui graduação em Arquitetura e Urbanismo pela Universidade Federal da Bahia (2015) e graduação em urbanismo pela Universidade do Estado da Bahia (2008). Tem experiência na área de Arquitetura e Urbanismo, atuando nos seguintes temas: conservação e restauro, habitação de interesse social, participação popular, planejamento urbano, urbanismo e plano diretor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Cardoso, F. H. (2000). Decreto nº 3.551, de 4 de agosto de 2000. Registro de Bens Culturais de Natureza Imaterial. Diário Oficial da União - Seção 1 - 7/8/2000, Página 2 (P u b l i c a ç ã o O r i g i n a l) . D i s p o n í v e l e m : <<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/2000/decreto-3551-4-agosto-2000-359378-publicacaooriginal-1-pe.html>>. Acesso em: 25 out. 2020.

Lamas, M. L., Longo, O. C. E Souza, V. C. (2018). A produção de ladrilho e o ofício de ladrilhar: método de produção de ladrilhos do século XVIII aos nossos dias. Anais do Museu Paulista. Vol. 26, 2018. Disponível em: <https://www.revistas.usp.br/anaismp/article/view/148057/141632>. Acesso em 28 dez. 2020.

Nacional, S. A. I. (1870). (sociedade auxiliadora da industria nacional). O Auxiliador da Industria Nacional : Ou Collecção de memorias e Noticias interessantes (RJ) - 1833 a 1896. Número.9, setembro de 1870, edição 01, pág.356. Disponível em: <<http://memoria.bn.br/DocReader/DocReader.aspx?bib=302295&Pesq=RECINTO%20ESPA%c3%87OSO&pagfis=18192>>. Acesso em 25 out. 2020.

SILVA, M, G, R. (2019) Ladrilhos hidráulicos no patrimônio arquitetônico: um panorama histórico e tecnológico em Salvador. Dissertação de mestrado em arquitetura, UFBA. 214p. Salvador, 2019.

Tinoco, J. E. L., (2016). Revestimentos Cerâmicos: Ladrilhos Tradicionais. In: Ferramentas para fabricação de ladrilhos e manutenção: Forma e Desenho. [P.33]: Centro de Estudos Avançados da Conservação Integrada – Gestão e Prática de Obras de Conservação e Restauro do Patrimônio Cultural, 2016. CD-ROM.

Vasconcelos, C. B. (2014). Memória gráfica brasileira: a percepção dos sistemas simbólicos e linguagens visuais dos ladrilhos hidráulicos em patrimônios religiosos tombados pelo IPHAN na cidade do Recife. 2014. 250 f. Dissertação (Mestrado em Design) – Orientador: Hans da Nóbrega Waechter. Departamento de Pós-graduação em Design, Universidade Federal de Pernambuco, CAC, Design, Pernambuco.

Vasconcelos, C. B.; Oliveira, G. C. L.; (2016). "Formas 3d para ladrilho hidráulico: tecnologia do século xxi no planejamento de artefato para otimização de processos de produção do século xix", p. 4441-4449 . In: Anais do 12º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design [Blucher Design Proceedings, v. 9, n. 2]. São Paulo: Blucher, 2016. ISSN 2318-6968, DOI 10.5151/despro-ped2016-0382

Vasconcelos, C. B. (2017). Memória, patrimônio, inovação e design: o caso ladrilho hidráulico. O design frente a preservação dos artefatos de memória e do patrimônio cultural. 2017. 201 f. Tese (Doutorado em Design) – Orientador: Hans da Nóbrega Waechter. Departamento de Pós-graduação em Design, Universidade Federal de Pernambuco, CAC, Design, Pernambuco.

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS TÉCNICAS DE SUBTRAÇÃO ESPECTRAL DE MAGNITUDE E POTÊNCIA APLICADO NA REDUÇÃO DE RÚIDO ADITIVO EM SINAIS DE VOZ

Leandro Aureliano da Silva
Universidade de Uberaba - UNIUBE
leandro_aureliano@yahoo.com.br

Rodrigo Pinto Lemos
Universidade Federal de Goiás - UFG
lemos@ufg.br

Roberto Duarte Campos
Faculdade de Talentos Humanos - FACTHUS
roberto.campos@facthus.edu.br

Antonio Carlos Lemos Júnior
Faculdade de Talentos Humanos - FACTHUS
acjunior@facthus.edu.br

Cleiton Silvano Goulart
Faculdade de Talentos Humanos - FACTHUS
cleiton.goulart@facthus.edu.br

RESUMO

O presente trabalho tem a finalidade de realizar um estudo comparativo entre a subtração espectral magnitude e de potência, que são técnicas utilizadas na redução de ruído em sinais de voz. Para tanto, foi usada as medidas de relação sinal/ruído segmentada e a distância de Itakura-Saito para validação dos resultados. Os estudos mostraram que a técnica de subtração espectral de potência apresenta melhores resultados quando comparado com a subtração espectral de magnitude.

Palavras-chave:

Subtração Espectral;
Supressão de Ruído em sinais de voz;
Distância de Itakura-Saito; Relação sinal ruído segmentada;
Transformada rápida de Fourier.

ABSTRACT

The present work aims to carry out a comparative study between the power and magnitude spectral subtraction which are techniques used in noise reduction in speech signals. For this purpose, we used segmental signal-to-noise ratio (SNRseg) and the Itakura-Saito distance for the validation of the results. Studies have shown that the power spectral subtraction technique offers the best results when compared with magnitude spectral subtraction.

Keywords:

*Spectral Subtraction;
Noise suppression in voice signals; Distance of Itakura-Saito;
Signal-to-noise ratio; Fast Fourier Transform.*

INTRODUÇÃO

Em muitas aplicações de processamento de sinais de voz, a presença de ruído aditivo pode degradar a qualidade e a inteligibilidade desses sinais. Basicamente, na transmissão destes sinais, vários fatores tais como: ruído ambiente, perdas devido à codificação de enlaces digitais ou até mesmo através de outras conversações ou outras fontes de sinais podem comprometer a qualidade do sinal transmitido.

Com base nestas informações, muitas pesquisas têm sido realizadas nesta área e conseqüentemente muitos algoritmos para melhoria na qualidade de sinais de voz têm surgido com o objetivo de eliminar ou mesmo reduzir a intensidade do ruído aditivo. Dentre estes algoritmos, têm-se as subtrações espectrais de magnitude e potência, que são métodos utilizados para a reconstrução de sinais degradados por ruído.

Nessas técnicas, a melhoria na qualidade do sinal de voz é realizada por meio da subtração espectral (domínio da frequência) entre o sinal de voz contaminado por ruído aditivo e a estimativa média do ruído, avaliada em instantes de silêncio.

Alguns trabalhos envolvendo essas técnicas se destacam, dentre eles tem-se o artigo de Verteletskaya e Simak (2011) cuja finalidade foi o desenvolvimento de um método capaz de eliminar o ruído musical gerado pelo processo da subtração.

Dhivya e Justin (2014) propuseram uma técnica de redução de ruído que se baseia na combinação de Wavelet e subtração espectral. Nessa técnica, aplicam-se a subtração espectral nos coeficientes de aproximação e limiar como soft thresholding nos coeficientes de detalhes. Elas utilizaram cinco filtros wavelet e compararam o melhor filtro com base na relação sinal/ruído. Para verificar o desempenho da técnica que elas propuseram, utilizaram a relação sinal/ruído, coeficiente de correlação e a evolução perceptual da qualidade da fala (PESQ).

Silva (2007) em seu trabalho de redução de ruído em sinais de voz, utilizou a subtração espectral de potência como uma pré-filtragem no sinal ruidoso. Em seguida, este sinal filtrado foi utilizado como estimativa inicial para o filtro de Kalman. Esse trabalho obteve ótimos resultados em relação a distorção espectral e relação sinal/ruído.

Karam, et al. (2014) utilizaram a subtração espectral de magnitude, variando o tamanho da janela de Hanning para melhorar a relação sinal/ruído (SNR). Essa variação foi uma técnica opcional. Os resultados mostraram que o uso de quadros sobrepostos com tamanho de 128 amostras melhorou a remoção do ruído.

Diante disso, o presente artigo tem a proposta de realizar um estudo comparativo entre a subtração espectral de magnitude e potência. Para fins de comparação será utilizada a relação sinal/ruído segmentada e a distância de Itakura-Saito como medidas de desempenho.

SUBTRAÇÃO ESPECTRAL DE MAGNITUDE

O método de subtração espectral de magnitude foi proposto por Boll em 1979. Neste método uma estimativa que corresponde ao espectro de magnitude do sinal livre de ruído é obtida a partir da subtração entre o espectro de magnitude do sinal contaminado e o espectro médio de magnitude do ruído estimado em trechos onde não há atividade sonora.

Para que se possa desenvolver o método, assume-se que o sinal contaminado por ruído seja dado pela Equação (1).

$$y(n) = x(n) + v(n) \quad (1)$$

em que $y(n)$, $x(n)$ e $v(n)$ são: sinal contaminado por ruído, sinal livre de ruído e ruído aditivo, respectivamente.

Aplicando-se na Equação (1) a Transformada Discreta de Fourier (DFT) tem-se:

$$Y(e^{j\omega_k}) = X(e^{j\omega_k}) + V(e^{j\omega_k}) \quad (2)$$

em que $Y(e^{j\omega_k})$ é o espectro de magnitude do sinal contaminado $y(n)$. Similarmente $\hat{X}(e^{j\omega_k})$ e $V(e^{j\omega_k})$ representam os espectros de magnitudes dos sinais livre de ruído, $x(n)$, e ruído aditivo, $v(n)$.

Analisando a Equação (2) nota-se que havendo o espectro de magnitude do sinal contaminado $Y(e^{j\omega_k})$ e havendo uma estimativa média do espectro de magnitude do ruído $\mu(e^{j\omega_k})$ encontrada em trechos de silêncio, determina-se a estimativa do espectro de magnitude do sinal estimado $\hat{X}(e^{j\omega_k})$, de acordo com a Equação (3).

$$|\hat{X}(e^{j\omega_k})| = |Y(e^{j\omega_k})| - |\mu(e^{j\omega_k})| \quad (3)$$

Para que se tenha o sinal estimado $\hat{x}(n)$ no domínio do tempo, a fase do sinal contaminado $\theta_Y(e^{j\omega_k})$ é combinada com o espectro de magnitude do sinal estimado $\hat{X}(e^{j\omega_k})$ e em seguida, aplica-se a transformada discreta de Fourier inversa (IDFT) conforme mostra a Equação (4).

$$\hat{x}(n) = \sum_{k=0}^{N-1} |\hat{X}(e^{j\omega_k})| e^{j\theta_Y(e^{j\omega_k})} e^{-j\omega_k n} \quad (4)$$

em que: $\omega_k = \frac{2\pi}{N}k$ é a frequência discreta da transformada.

Sendo o erro espectral resultante dado pela Equação (5), Boll (1979) desenvolveu algumas modificações de modo a reduzir o efeito audível do erro espectral resultante.

$$\varepsilon(e^{j\omega_k}) = \hat{X}(e^{j\omega_k}) - X(e^{j\omega_k}) \quad (5)$$

Essas mudanças foram:

1) Magnitude média: Nessa modificação, o valor da magnitude do sinal ruidoso $|Y(e^{j\omega_k})|$ na Equação (3) é substituído pelo seu valor médio $\overline{|Y(e^{j\omega_k})|}$, levando dessa forma a uma redução do erro de estimação. A magnitude média pode ser calculada desta forma:

$$\overline{|Y(e^{j\omega_k})|} = \frac{1}{M} \sum_{i=0}^{M-1} |Y_i(e^{j\omega_k})| \quad (6)$$

em que $|Y_i(e^{j\omega_k})|$ é a transformada da *i-ésima* janela de $y(n)$. Dessa forma, o estimador espectral utilizando a média do espectro do ruído é dado por:

$$X_\mu(e^{j\omega_k}) = \left[\overline{|Y(e^{j\omega_k})|} - \mu(e^{j\omega_k}) \right] e^{j\theta_s(e^{j\omega_k})} \quad (7)$$

em que $X_\mu(e^{j\omega_k})$ é o valor estimado do sinal de voz determinado a partir da subtração espectral entre o valor médio do espectro do sinal contaminado por ruído $\overline{|Y(e^{j\omega_k})|}$ e o valor médio do ruído $\mu(e^{j\omega_k})$ determinado durante os instantes de silêncio.

2) Retificação de meia onda: Devido à natureza aleatória do ruído, podem ocorrer situações em que a magnitude do espectro do sinal contaminado por ruído $Y(e^{j\omega_k})$ seja menor do que a magnitude média do ruído $\mu(e^{j\omega_k})$, o que resulta em valores negativos para subtração espectral e gera um problema conhecido como ruído musical. Nesse caso, é comum a aplicação do conceito de retificação de meia onda, que consiste em igualar a zero os valores negativos resultantes da subtração espectral de magnitude. A retificação de meia onda é dada por:

$$\left| \hat{X}(e^{j\omega_k}) \right| = \begin{cases} \left| \hat{X}(e^{j\omega_k}) \right|, & \text{se } \left| \hat{X}(e^{j\omega_k}) \right| > 0 \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (8)$$

3) Redução do ruído residual: O ruído residual é o ruído restante após a subtração espectral. Sua redução é feita após a retificação de meia onda. A

eliminação ou diminuição deste ruído pode ser feita substituindo seu valor corrente por um valor mínimo determinado, a partir da análise de janelas adjacentes aplicadas ao sinal da seguinte forma: um valor mínimo de $\hat{x}(e^{j\omega_k})$ é determinado e usado se a magnitude espectral da estimativa $\hat{x}(e^{j\omega_k})$ for menor que o máximo valor do ruído residual determinado durante os instantes de silêncio, caso contrário o valor permanece constante. Desta forma tem-se:

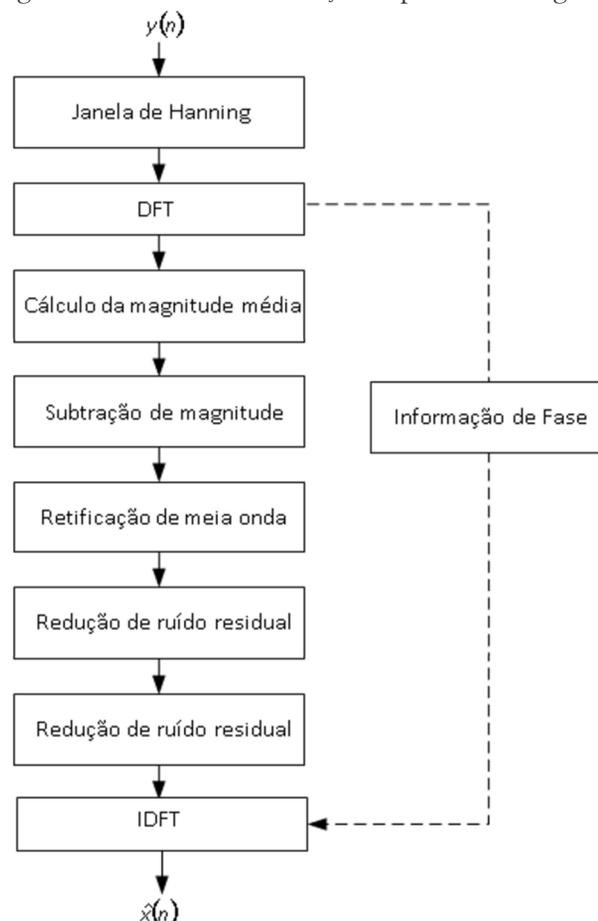
$$|\hat{x}(e^{j\omega_k})| = \begin{cases} |\hat{X}(e^{j\omega_k})|, & \text{se } |\hat{X}(e^{j\omega_k})| \geq \text{Max}|V_R(e^{j\omega_k})| \\ \text{Min}|\hat{X}(e^{j\omega_k})|, & \text{se } |\hat{X}(e^{j\omega_k})| < \text{Max}|V_R(e^{j\omega_k})| \end{cases} \quad (9)$$

em que $|V_R(e^{j\omega_k})|$ é o ruído residual e pode ser determinado em instantes de silêncio pela Equação (10).

$$V_R(e^{j\omega_k}) = V(e^{j\omega_k}) - \mu(e^{j\omega_k}) \quad (10)$$

Assim, a Figura 1 ilustra, em forma de diagrama em blocos, todas as modificações propostas por Boll no algoritmo de subtração espectral de magnitude.

Figura 1: Diagrama em blocos da Subtração Espectral de Magnitude.



Vale ressaltar que todas essas modificações propostas por Boll comprometem a qualidade do sinal e conseqüentemente a inteligibilidade do mesmo. Como exemplo, a magnitude média pode provocar perdas de informação em sinais de voz que apresentam variações rápidas, como início de fonemas e consoantes plosivas (p, b, t). Outro problema é a retificação de meia onda que contribui para a perda de informação de baixa amplitude. (MACIEL, 2003).

SUBTRAÇÃO ESPECTRAL DE POTÊNCIA

A subtração espectral de potência é um método proposto por Berouti et al. (1979). Consiste na subtração do espectro de potência do sinal contaminado por ruído pelo espectro de potência do ruído estimado em trechos de silêncio. Dessa forma a subtração espectral de potência pode ser realizada conforme mostra a Equação (11).

$$\left| \hat{X}(e^{j\omega_k}) \right|^2 = \left| Y(e^{j\omega_k}) \right|^2 - \left| \mu(e^{j\omega_k}) \right|^2 \quad (11)$$

em que $\left| \hat{X}(e^{j\omega_k}) \right|^2$ é o espectro de potência estimado do sinal livre de ruído, $\left| Y(e^{j\omega_k}) \right|^2$ é o espectro de potência do sinal degradado por ruído e $\left| \mu(e^{j\omega_k}) \right|^2$ é o valor médio do espectro de potência do ruído avaliado em trechos de silêncio.

Para a redução do ruído musical, Berouti et al. (1979), modificou-se a Equação (11) incluindo um termo denominado fator de subtração. Esta modificação é dada pela Equação (12).

$$\left| \hat{X}(e^{j\omega_k}) \right|^2 = \left| Y(e^{j\omega_k}) \right|^2 - \alpha \left| \mu(e^{j\omega_k}) \right|^2 \quad (12)$$

em que α é o fator de subtração. Este por sua vez, tem como finalidade o controle de redução de ruído, e é determinado empiricamente segundo Berouti et al. (1979) pela Equação (13).

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{3}{20} \text{SNR} \quad -5\text{dB} \leq \text{SNR} \leq 20\text{dB} \quad (13)$$

em que α_0 é o valor de α encontrado quando a relação sinal/ruído (SNR) for 0dB.

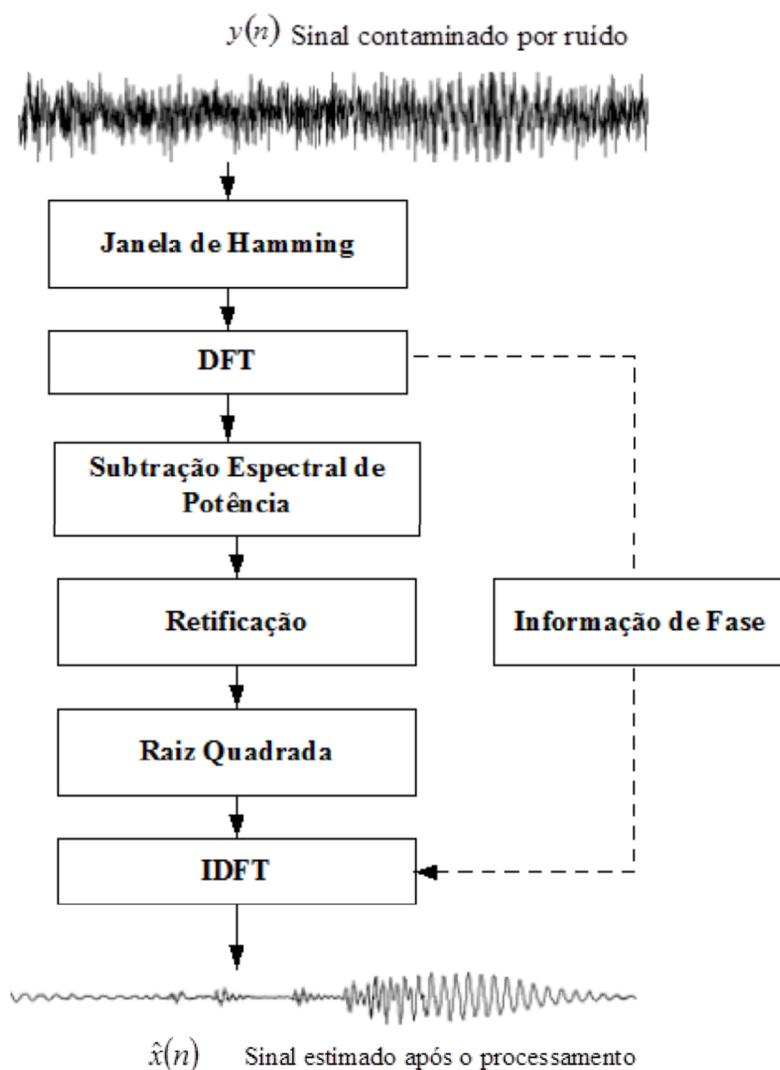
Outra mudança significativa realizada por Berouti et al. (1979) foi no processo de retificação. Nesse caso, é adicionado um limite espectral cuja função é não perder informações do sinal de baixa amplitude. Essa mudança é dada na Equação (14).

$$|\hat{x}(e^{j\omega_k})|^2 = \begin{cases} |\hat{X}(e^{j\omega_k})|^2, & \text{se } |\hat{X}(e^{j\omega_k})|^2 > \beta |\mu(e^{j\omega_k})|^2 \\ \beta |\mu(e^{j\omega_k})|^2, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (14)$$

em que β é o limite espectral, cuja função é mascarar o efeito das componentes do ruído musical. Segundo Berouti et al. (1979), β é encontrado a partir da relação sinal/ruído (SNR) podendo ter valores típicos que variam de 0,02 até 0,06 para uma SNR = 0dB e valores que estão entre 0,0005 até 0,02 para SNR > 0dB. Neste trabalho o valor de β , foi fixado com o valor de 0,02.

A Figura 2 mostra o diagrama em blocos do processo de subtração espectral de potência.

Figura 2: Diagrama em blocos da Subtração Espectral de Potência.



RESULTADOS

Para a avaliação das técnicas apresentadas nesse trabalho, foram utilizados diferentes sinais de voz amostrados a uma taxa de 22050Hz com 16 bits. Esses sinais foram contaminados por ruído branco e aplicados em uma janela de Hamming de tamanho 512 com sobreposição de 50%.

Para avaliar e comparar os resultados de ambas as técnicas, utilizou-se o software Matlab R2013B.

Como parâmetro de medidas, foram utilizadas as medidas da relação sinal ruído segmentada (SNRseg) e a distância de Itakura Saito ($d(b,a)$).

A SNRseg é uma medida que pode ser calculada em segmentos curtos de sinal de voz de forma a equilibrar os pesos atribuídos aos trechos de maior e menor intensidades do sinal. Essa medida é calculada pela Equação (15). Deller et al. (1993).

$$SNR_{seg} = \frac{10}{M} \sum_{j=0}^{M-1} \log_{10} \left[\sum_{n=m_j-N+1}^{m_j} \frac{x^2(n)}{[x(n) - \hat{x}(n)]^2} \right] \quad (15)$$

onde: m_j são os limites de cada um dos M quadros de tamanho N .

Quando dois sinais possuem espectros diferentes, a SNRseg não fornece uma medida significativa para mostrar a diferença entre esses espectros. Nesse caso, a distância de Itakura Saito fornece melhores resultados. Essa distância pode ser calculada, utilizando os parâmetros de predição linear (LPC) como mostrado na Equação (16). Rabiner e Schafer, (1978).

$$d(b,a) = \log \left[\frac{b R b^T}{a R a^T} \right] \quad (16)$$

onde: “a” e “b” são os vetores de coeficientes LPC dos sinais original e estimado, respectivamente e “R” é a matriz de autocorrelação do sinal original.

Quando o resultado da Equação (16) é aproximadamente zero, significa que os espectros dos sinais original e estimado são próximos. Se esse resultado é igual a zero, os espectros desses sinais são iguais.

No primeiro teste usou-se a subtração espectral de magnitude. Para tanto, o parâmetro α teve seu valor igual a 1 e o parâmetro β fixado em 0,02 como descrito anteriormente. Para este exemplo, a janela aplicada foi uma janela de Hamming com tamanho de 512 amostras usando sobreposição de 50%. A relação sinal/ruído segmentada de entrada (SNRI) foi de 3 dB. Sendo assim, as Figuras 3, 4 e 5, mostram os resultados obtidos nesse teste.

Observando as Figuras 4 e 5 que correspondem respectivamente, ao sinal contaminado por ruído branco e sinal após a subtração espectral de magnitude,

nota-se uma redução do nível de ruído nos trechos de silêncio, o que proporcionou uma relação sinal/ruído segmentada de saída (SNRO) de 4 dB e uma distância de Itakura-Saito ($d(a,b)$), de 0,7071.

Figura 3: Sinal original correspondente à palavra “janela”.

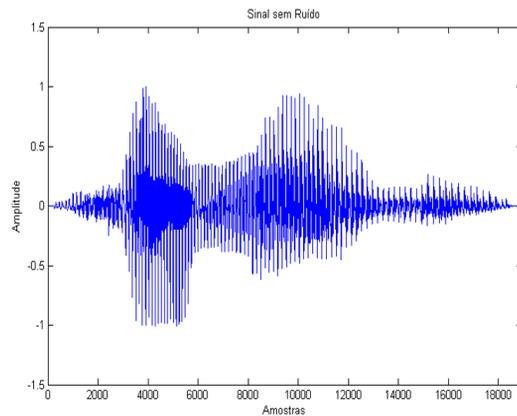


Figura 4: Sinal contaminado por ruído branco.

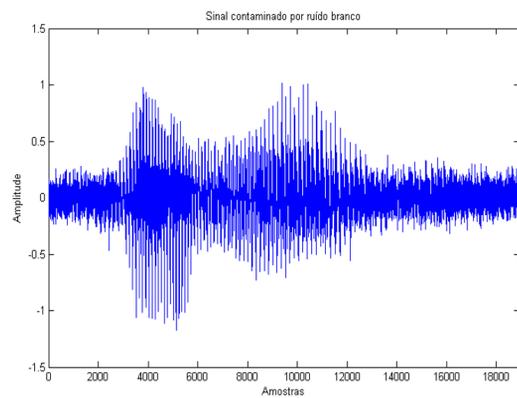
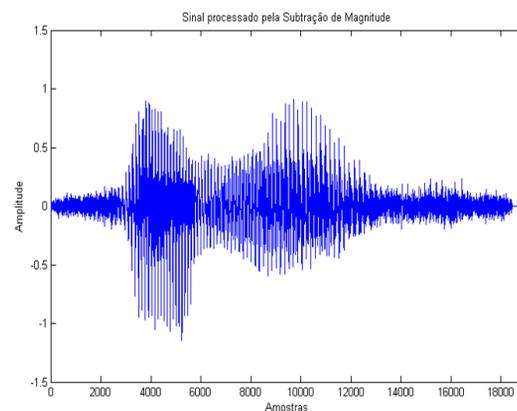


Figura 5: Sinal estimado após a Subtração Espectral de Magnitude.



No segundo teste, utilizou-se a subtração espectral de potência. Entretanto, o parâmetro α é dado pela Equação (13) e o valor de β , o mesmo usado no teste anterior. Para este caso, adicionou-se também ao sinal de voz original um ruído branco, o qual também resultou em uma relação sinal/ruído segmentada de entrada (SNRI) de 3 dB. Sendo assim, os resultados são mostrados nas Figuras 6, 7 e 8, as quais se referenciam ao sinal original, sinal contaminado por ruído e sinal estimado após a subtração espectral de potência respectivamente.

Figura 6: Sinal original correspondente à palavra “janela”.

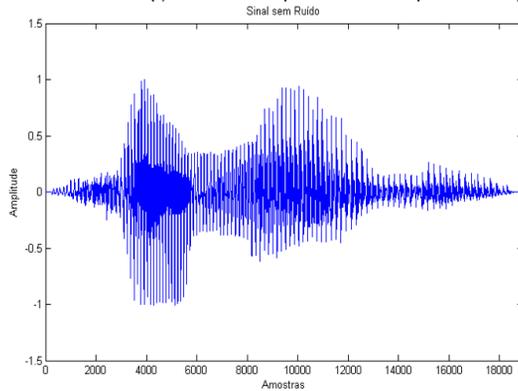
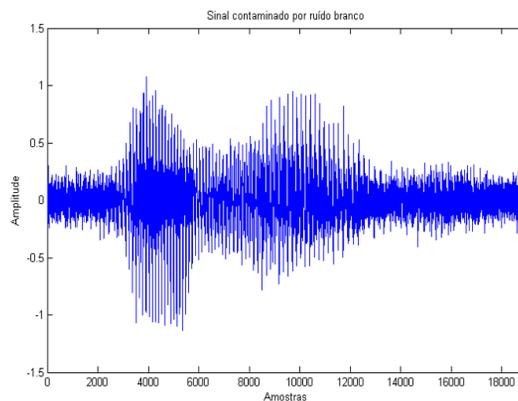
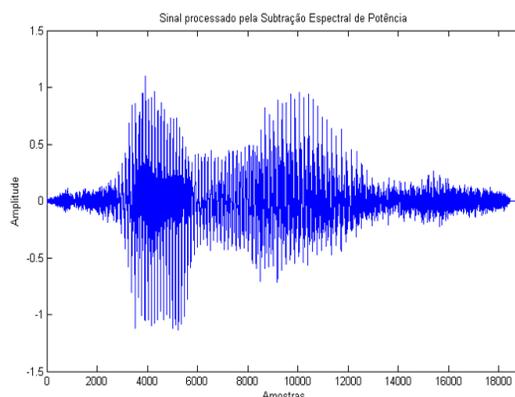


Figura 7: Sinal contaminado por ruído branco.



Analisando as Figuras 7 e 8, pode-se notar a redução de ruído envolvida neste processamento. A relação sinal/ruído segmentada de saída (SNRO) nesse caso foi de 5 dB e a distância de Itakura-Saito ($d(a,b)$) de 0,6015. Isso significa que para esse teste, a subtração espectral de potência apresenta resultados um pouco melhor do que a subtração espectral de magnitude.

Figura 8: Sinal estimado após a Subtração Espectral de Potência.



Para mostrar que a técnica de subtração espectral de potência apresenta resultados melhores em relação a SNRO e $d(a,b)$, apresentam-se as Figuras 9 e 10 com testes de dez palavras com SNRI de 3dB.

Analisando o gráfico da Figura 9, é possível verificar que no contexto geral a subtração espectral de potência apresenta resultados melhores quando comparado com a subtração espectral de magnitude.

No entanto, quando se verifica a distância de Itakura-Saito cujo os resultados são apresentados no gráfico da Figura 10, percebe-se que esses também são melhores para a subtração espectral de potência, pois a distância espectral é menor.

Figura 9: Gráfico comparativo entre a subtração espectral de magnitude e potência para SNRI de 3 dB utilizando dez palavras.

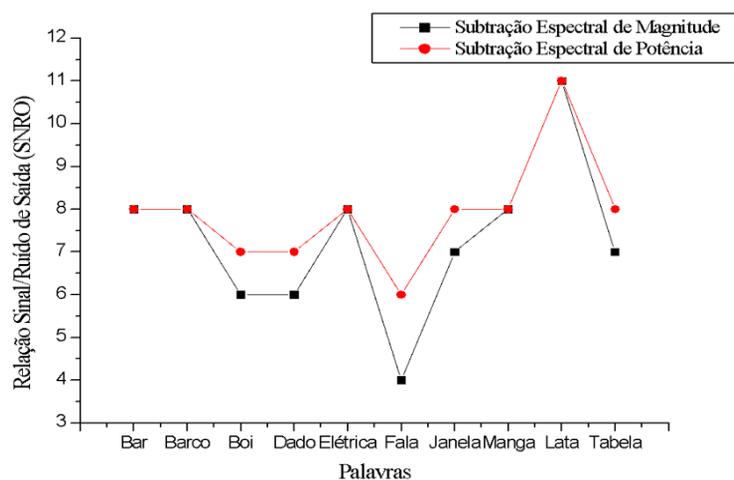
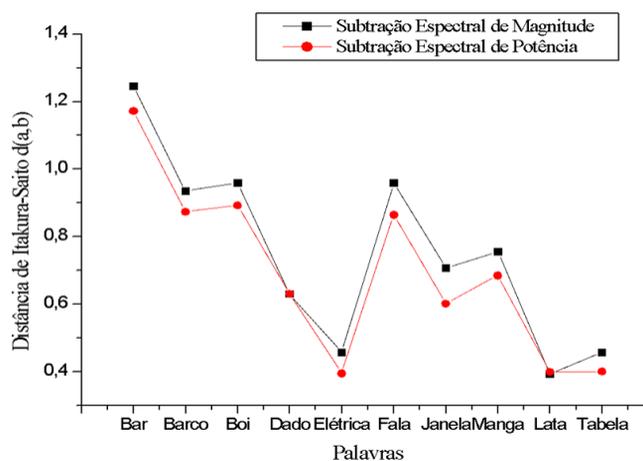


Figura 10: Gráfico comparativo entre a subtração espectral de magnitude e potência para $d(a,b)$ com SNRI 3 dB para dez palavras.



CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou um estudo comparativo entre a subtração espectral de magnitude e potência. Foram realizados testes com essas técnicas utilizando as medidas de distância de Itakura Saito (mede a distorção espectral) e a relação sinal/ruído segmentada.

Após os testes realizados, pôde-se concluir que a subtração espectral de potência apresentou melhores resultados para a distância de Itakura Saito e para a relação sinal/ruído segmentada na reconstrução do sinal contaminado por ruído branco em comparação com a subtração espectral de magnitude.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEROUTI, M; SCHWARTZ, R; MAKHOUL, J. Enhancement of speech corrupted by acoustic noise. Proc. IEEE Int. conf. Acoust., Speech, Signal Process., pp. 208-211, Apr. 1979.

BOLL, S. F. Suppression of acoustic noise in speech using spectral subtraction. IEEE Trans. Acoust., Speech, Signal Process., vol.27, pp. 113-120, Apr. 1979.

DELLER, J. R; PROAKIS, J. G; HANSEN, J. H. L. Discrete-Time Processing of Speech Signals. Prentice Hall, 1993.

DHIVYA, R; JUSTIN, J. A Novel Speech Enhancement Technique. IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology, Vol. 3, Special Issue: 07, May 2014, p. 98-102.

KARAM, Marc et al. Noise Removal in Speech Processing Using Spectral Subtraction. Jsip, Journal of Signal and Information Processing, [s.l.], v. 05, n. 02, p. 32 - 41, 2014. Scientific Research Publishing, Inc., <http://dx.doi.org/10.4236/jsip.2014.52006>.

MACIEL, R. C. V. Melhoria na qualidade de sinais de fala degradados por ruído através da utilização de sinais sintetizados. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo-USP, 2003.

RABINNER, L. R; SCHAFER, R. W. Digital processing of speech signals. Prentice-Hall, 1978.

SILVA, Leandro Aureliano da. Filtros de Kalman no Tempo e Frequência discretos combinados com Subtração Espectral. 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Elétrica, Universidade Estadual de São Paulo, São Carlos, 2007.

VERTELETSKAYA, E.; SIMAK, B. Noise Reduction Based on Modified Spectral Subtraction Method. Iaeng International Journal Of Computer Science, [s.l.], v. 38, 10 fev. 2011.

PRODUÇÃO DE FARINHAS RICAS EM FIBRAS DE POLPA E RESÍDUOS DE FRUTOS DO GÊNERO SPONDIAS E CARACTERIZAÇÃO DA SUA FRAÇÃO INDIGERÍVEL

RESUMO

O umbu e a seriguela são frutos tropicais, de sabor e aroma agradáveis com grande potencial para exploração econômica. Seus resíduos (casca e semente) ainda são poucos estudados e escassos dados são encontrados na literatura acerca de sua caracterização e utilização. Trabalhos encontrados na literatura mostram que o umbu e a seriguela apresentam elevado teor de compostos com propriedades antioxidantes, demonstrando o potencial desses frutos como ingrediente funcional. Devido a isso, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar os componentes não digeríveis formadores das fibras alimentares das farinhas de polpa e resíduos de umbu e seriguela. A caracterização da fração indigerível mostrou que essa fração contém outros compostos além das fibras, agregando valor a essas frações. Os resultados obtidos evidenciam o potencial das farinhas obtidas para serem utilizadas como ingredientes alimentícios, sendo boa fonte de compostos bioativos naturais, podendo ser aplicados em produtos de panificação, massas e outros. Porém, nosso resultado mostrou que o método utilizado para obtenção das frações indigeríveis é inadequado, pois contém minerais utilizados na simulação da digestão gastrointestinal. Assim, sugestões para estudos futuros inclui otimizar um método para obtenção desta fração com maior precisão da sua composição. Farinhas ricas em fibras com compostos bioativos torna o produto atrativo comercialmente possibilitando agregar valor a produtos e subprodutos agrícolas ainda subaproveitados do ponto de vista científico, comercial e tecnológico.

Palavras-chave:

Taninos condensados; Lignina; Proteína resistente; Fibras Alimentares.

ABSTRACT

Umbu and seriguela are tropical fruits, with a pleasant flavor and aroma with great potential for economic exploitation. Its residues (bark and seed) are still poorly studied and scarce data are found in the literature about its characterization and use. Studies found in the literature show that umbu and seriguela have a high content of antioxidants, demonstrating the potential of these fruits as functional ingredients. Due to this, the present work aims to characterize the not digestible components that form the dietary fibers of pulp flours an umbu and seriguela residues. The characterization of the indigestible fraction showed that this fraction contains other compounds besides fibers, adding value to these fractions. The results obtained show the potential of the flours obtained to be used as food ingredients in bakery products, pasta and others. However, our result showed that the method utilized for obtaining the indigestible fractions is inadequate, because it contains minerals of the gastro-intestinal digestion simulation. Thus, future studies must optimize a method for obtaining this fraction with higher precision of this composition. Powders rich in fibers with bioactive compounds makes the product commercially attractive, making it possible to add value to agricultural products and by-products that are still underused from a scientific, commercial and technological point of view.

Keywords:

Condensed tannins; Lignin; Resistant protein; Food Fibers.

Lais Brito Cangussu
Instituto Federal Fluminense - IFF
lai.sbcl@hotmail.com

Leandro Soares de Oliveira
Universidade Federal de Minas Gerai - UFMG

INTRODUÇÃO

O umbu (*Spondias tuberosa* A.) e a seriguela (*Spondia purpúrea* L.). são frutíferas de fácil propagação, desenvolvendo em regiões quentes e com falta de água e são uma fonte de sustento para os agricultores durante a estação seca (NETO et al., 2012; SANTOS et al., 2011). Várias regiões mundiais têm apresentado temperaturas cada vez mais altas e diminuição do volume de chuvas. Com essa realidade, essas frutas podem ser uma alternativa para consumo da população e para sobrevivência de muitos agricultores em momentos de seca, como também serem utilizadas pela indústria alimentícia para produção de diversos produtos. Estudos têm mostrado o potencial dos frutos da espécie *Spondias* para elaboração de diversos produtos: suco de umbu (VIDIGAL et al., 2011; USHIKUBO et al., 2007; RIBEIRO et al., 2017a), vinho de umbu (DUARTE et al., 2010), fermentado de umbu (PAULA et al., 2012), polpa de seriguela (MELO et al., 2008), bebida mista de umbu, extrato hidrossolúvel de soja e água de coco (NETO et al., 2016), geleia e doce de seriguela (LIMA; MELEIRO, 2012), barra de cereal diet de umbu (SILVA et al., 2018), dentre outros. Porém, apesar destes frutos serem utilizados para elaboração de produtos, trabalhos aprofundados sobre os compostos bioativos presentes neles são escassos.

Estudos recentes têm mostrado que os consumidores estão cada vez mais buscando alimentos saudáveis. Desta maneira, existe uma pressão nas indústrias em fabricar e comercializar produtos baseados em nutrientes ou alimentos que, além de serem saborosos, também forneçam benefícios à saúde (RIBEIRO et al., 2014). Muitos frutos são exemplos de alimentos que apresentam características sensoriais desejáveis pelos consumidores e que fornecem benefícios à saúde, uma vez que eles não fornecem apenas nutrientes essenciais para a vida, mas também compostos bioativos que reduzem o risco de desenvolvimento de doenças crônicas não-transmissíveis (SEIFRIED et al., 2007). São exemplos de compostos que apresentam efeitos benéficos à saúde presentes em vegetais: compostos fenólicos, carotenoides, fibras, vitaminas e alcaloides.

Além dos efeitos benéficos para a saúde, as fibras são comumente usadas como aditivos alimentares, uma vez que apresentam propriedades físico-químicas favoráveis para elaboração de diversos produtos, como capacidade de retenção de água, capacidade de intumescimento, capacidade de retenção de óleo, aumento da viscosidade e capacidade de fermentabilidade. Nos últimos anos, tem surgido um grande interesse em encontrar novas fontes de fibra dietética para serem usadas como ingredientes em produtos alimentares. Subprodutos agrícolas e de processamento de alimentos são muito visados para este fim, uma vez que FD de subprodutos de alimentos são ricas em antioxidantes como polifenóis e carotenoides (LEÃO et al., 2018; CANGUSSU et al., 2021a; CANGUSSU et al., 2021b; CANGUSSU et al., 2021c).

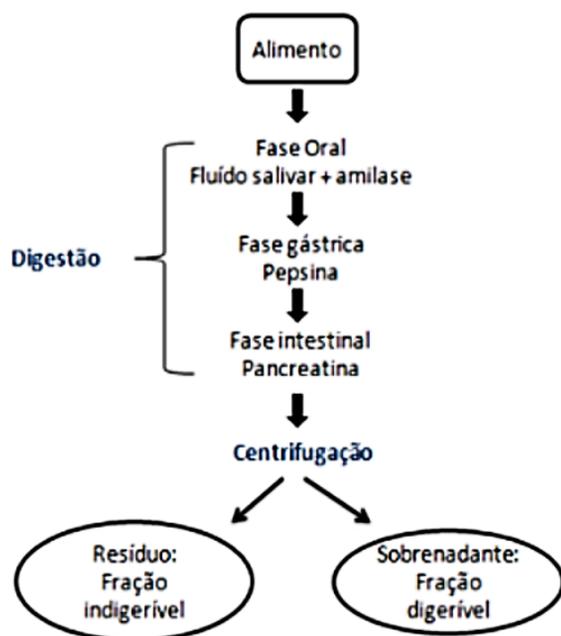
As frutas são fontes importantes de fibras, sendo que essas são bastante visadas devido seu elevado conteúdo de compostos bioativos, tais como antioxidantes. Estudos anteriores com farinhas de polpa e resíduos de umbu e seriguela mostraram bons resultados com excelente perspectiva de aplicação em produtos alimentícios (CANGUSSU et al., 2021a; CANGUSSU et al., 2021b; CANGUSSU et al., 2021c). Além dos benefícios tecnológicos das fibras vegetais, numerosos estudos confirmam que elas evitam doenças como distúrbios gastrointestinais, úlcera duodenal, constipação, hemorróidas, diabetes tipo II, obesidade, doenças cardiovasculares e pedra nos rins (VITAGLIONE et al., 2008; AFAGHI et al., 2015; SORENSEN et al., 2014).

O processamento dos resíduos de vegetais em farinhas promove a redução do conteúdo de água livre e, portanto, impede que reações químicas e microbiológicas ocorram, aumentando a vida útil e a segurança do produto como ingrediente alimentício. Além disso, a desidratação concentra o conteúdo de compostos bioativos e fibras alimentares do produto final (LEÃO et al., 2017). Existem diversos estudos da incorporação de fibras vegetais em produtos alimentícios: biscoitos enriquecidos com PRF de alcachofra (SAN-JOSÉ et al., 2018), PRF de maçã e damasco em biscoitos com baixo teor de gordura (OZBOY-OZBAS et al., 2010); pó de farelo de trigo em macarrão (SONG et al., 2013), entre outros.

O resíduo após a realização da simulação gastrointestinal tem sido relatado como uma alternativa à análise de fibras dietéticas (FD). Neste momento, há evidências científicas suficientes de que as FD representam apenas parte dos substratos que escapam à ação de enzimas digestivas no intestino delgado. Estudos mostram que a fração indigestível (FI) contém outros compostos além dos determinados nas fibras (SAURA-CALIXTO et al., 2000; MOLINO et al., 2018), propondo então, uma alternativa adequada à FD na análise de alimentos. A fração indigestível (FI) de alimentos é definida como a parte dos alimentos vegetais que não é digerida e nem absorvida no intestino delgado, atingindo o cólon onde é um substrato para a microflora fermentativa. Desta forma, compreendem não apenas as fibras dietéticas, mas também outros compostos de resistência comprovada à ação de enzimas digestivas, como proteína, polifenóis, amido e outros (SAURA-CALIXTO et al., 2000). Desta forma, os valores da FI seriam mais precisos do ponto de vista nutricional e comercial.

Saura Calixto et al. (2000) encontraram valores de FI superiores aos valores de FD, o que ocorreu devido à presença de outros constituintes diferentes dos polissacáridos não-amiláceos e lignina. Segundo eles, na FI contém amido e proteína resistentes, taninos condensados, lignina, minerais, açúcares neutros e ácidos urônicos não amiláceos, entre outros. Na Figura 1 contém representado as etapas para obtenção da fração indigerível.

Figura 1: Representação da fração indigerível de alimentos



Fonte: Dos autores.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo a produção de farinhas ricas em fibras de resíduos e polpas dos frutos umbu e seriguela, bem como a determinação dos compostos presentes na fração indigerível das farinhas produzidas (taninos condensados, proteína resistente, lignina e minerais).

MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos umbu e seriguela foram coletados em janeiro de 2018 no município de Porteirinha, Minas Gerais, situado na região sudeste do país (cadastro SISGEN - A5E824A). A cobertura vegetal predominante da cidade é as caatingas. Após a coleta, os frutos foram lavados com água e sabão e sanitizados com solução de hipoclorito de sódio 0,2 % por 10 minutos. Para o umbu, foram coletados frutos com dois estádios de maturação: maduro e semi-maduro, sem presença de injúrias. Para a seriguela, foram coletados frutos com estágio de maturação maduro, sem presença de injúrias. Os frutos maduros apresentam coloração avermelhada e polpa de textura macia. Os frutos foram coletados nos estádios de maturação que são consumidos e utilizados para elaboração de produtos. Após a sanitização dos frutos, as cascas, sementes e polpas foram separadas e armazenadas a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo as sementes do umbu descartadas. As cascas, polpas e sementes foram transportadas congeladas para Belo Horizonte-MG, onde foram transformadas em farinha (CANGUSSU et al., 2021b).

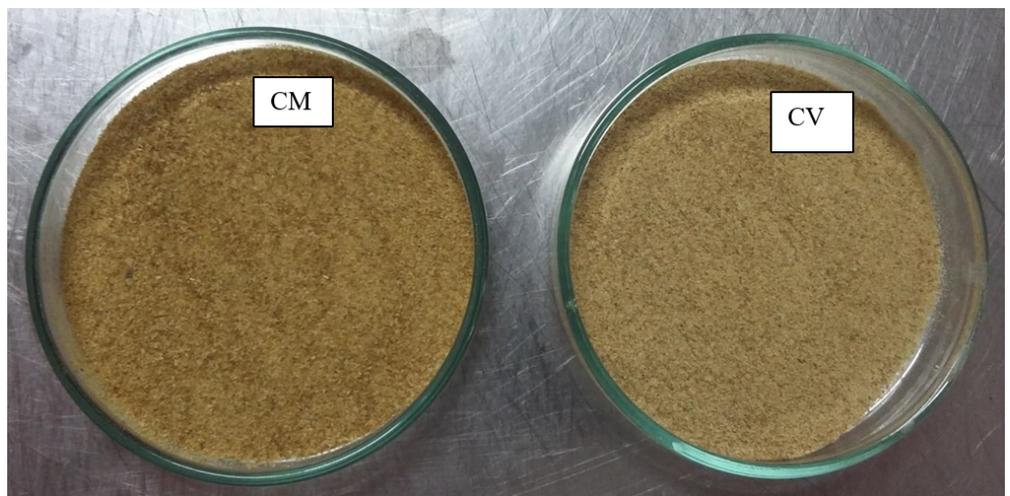
No laboratório, as amostras foram descongeladas e secas em estufa convectiva New Lab modelo NL 82-64 à temperatura de 60 ± 2 °C. Após a etapa de secagem, as amostras foram transformadas em pó com auxílio do moedor de café doméstico Cadence Modelo MDR 301. Os pós foram selecionados em uma peneira série Tyler de 42 Mesh (cascas e polpas de umbu) e 35 Mesh (resíduos e polpa de seriguela). Em seguida, os pós obtidos menores que 42 Mesh ou 35 Mesh foram acondicionados em sacos plásticos com lacre e armazenados sob congelamento em freezer doméstico a -18 °C até o momento da realização das análises. As amostras foram codificadas de maneira a simplificar a identificação, conforme mostrado nas Tabelas 1 e 2. Nas Figuras 2 e 3 contém as farinhas obtidas das cascas e polpas de umbu e na Figura 4 dos resíduos e polpa de seriguela.

Tabela 1: Codificação de amostras de casca e polpa de umbu

Amostra	Codificação
Casca de umbu maduro	CM
Polpa de umbu maduro	PM
Casca de umbu semimaduro	CV
Polpa de umbu semimaduro	PV

Fonte: Dos autores.

Figura 2: Farinhas obtidas de casca de umbu maduro e semi-maduro, respectivamente



Fonte: Dos autores.

Figura 3: Farinhas obtidas de polpa de umbu maduro e semi-maduro, respectivamente



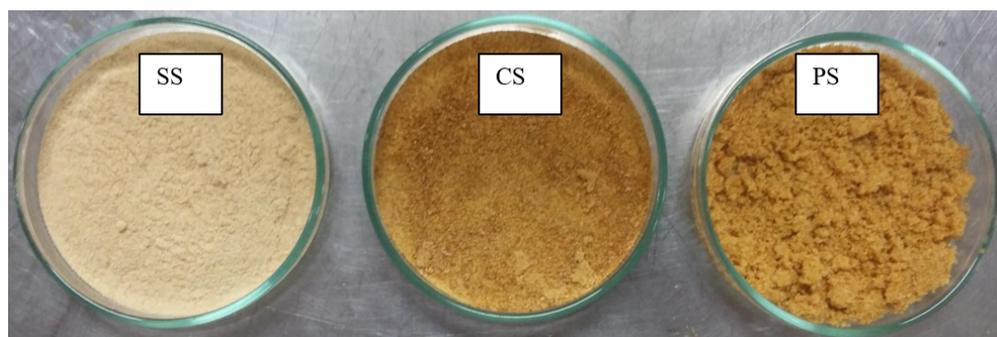
Fonte: Dos autores.

Tabela 2: Codificação de amostras de casca, polpa e semente de seriguela

Amostra	Codificação
Casca de Seriguela	CS
Polpa de Seriguela	PS
Semente de Seriguela	SS

Fonte: Dos autores.

Figura 4: Farinhas obtidas de casca, polpa e semente de seriguela, respectivamente



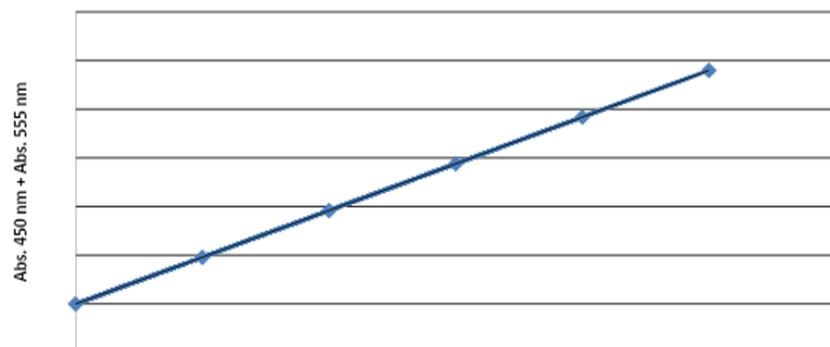
Fonte: Dos autores.

A fração indigerível foi obtida por simulação gastrointestinal *in vitro* em três fases (oral, gástrica e intestino delgado) como descrito por Dutra et al. (2017). Em 500 mg de PRF foram adicionados 12,5 mL de solução salina ($0,05 \text{ g mL}^{-1}$ de Na_2HPO_4 , $0,004 \text{ g mL}^{-1}$ de KH_2PO_4 , $0,16 \text{ g mL}^{-1}$ de NaCl e $0,17 \text{ g}$ de α -amilase). As amostras foram agitadas por 10 minutos em incubadora orbital ($37^\circ\text{C} - 95 \text{ rpm}$). Em seguida, o pH foi reduzido para 2,5 com HCl 3 M e foram adicionados 5 mL de HCl 0,1 mol

L⁻¹ com 13 mg de pepsina. As amostras foram incubadas por 1 hora (37 °C – 95 rpm) para simular a digestão. Ao final da digestão, as amostras foram imediatamente resfriadas em banho de gelo. Para a digestão intestinal, o pH foi ajustado para 7,5 com NaHCO₃ 1 M e foram adicionados 5 mL de NaHCO₃ 1 M com 87 mg de pancreatina e 7 mg de sais biliares. As amostras foram incubadas por 2 h (37 °C – 95 rpm) para completar a fase intestinal. Após, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi coletado. Os resíduos foram secos e caracterizados.

Para a quantificação de taninos condensados, foi utilizada a metodologia descrita por Zurita et al. (2012). Em tubos Falcon de 50 mL envoltos com papel alumínio, foram adicionados 10 mL de n-butanol-HCl (95:5 v/v), contendo 0,7 g L⁻¹ de cloreto de ferro nos resíduos resultantes da extração dos compostos fenólicos extraíveis secos. Os tubos foram submetidos à agitação em vórtex e foram colocados em banho-maria Fisatom a 100 °C por 50 minutos. Em seguida, os tubos foram centrifugados a 3.500 rpm por 15 minutos. Os sobrenadantes foram recolhidos em balões volumétricos de 25 mL. As amostras foram lavadas duas vezes com 5 mL de n-butanol-HCl (95:5 v/v), contendo 0,7 g L⁻¹ de cloreto de ferro. Os balões foram completados até o menisco com n-butanol-HCl (95:5 v/v), contendo 0,7 g L⁻¹ de cloreto de ferro. Em seguida foi realizada a leitura da absorbância nos comprimentos de onda de 450 nm e 550 nm em espectrofotômetro UV-Vis. O espectrofotômetro foi zerado com solução branco (n-butanol-HCl (95:5 v.v⁻¹) e cloreto de ferro). A curva de calibração (Figura 5) utilizada foi feita com taninos de alfarroba e os resultados foram expressos em mg de equivalente de PA por 100 g de amostra.

Figura 5: Curva de calibração de taninos de alfarroba para determinação de taninos condensados (ABS x concentração de taninos de alfarroba)



Fonte: Dos autores.

A determinação de proteína resistente e minerais foram feitas pelos métodos da AOAC (2007). Para análise de minerais foi utilizada a metodologia de resíduo mineral fixo (RMF). Cadinhos de porcelana identificados foram secos em mufla a 550 °C por 1 hora, resfriados em dessecador e pesados. Cerca de 0,5 g de cada

amostra foi colocada nos cadinhos e foram levados à mufla a 550 °C por um período de cerca de 20 horas (até a obtenção de cinzas brancas ou acinzentadas). Após, foram resfriados em dessecador e tiveram suas massas aferidas. O teor de RMF foi calculado a partir da equação 1.

$$RMF = \frac{\text{massa final do cadinho} - \text{massa inicial do cadinho}}{\text{massa da amostra}} \times 100 \quad (1)$$

Para análise de proteínas resistentes, foram pesados cerca de 0,15 g de amostra em papel manteiga (6 × 6 cm). Os papéis foram fechados cuidadosamente e colocados nos tubos digestores, observando se alcançaram o fundo do frasco. Também foi adicionado aos tubos digestores cerca de 0,18 g de mistura digestora (sulfato de potássio, óxido de selênio e sulfato cúprico) em papel de seda (6 × 6 cm) e 5 mL de ácido sulfúrico. Em seguida, os tubos foram transferidos para um bloco digestor Marconi modelo MA 4025, que foi aquecido gradativamente até 350 °C. A digestão foi encerrada quando a cor das amostras se modificou de preto para verde claro (cerca de 5 horas). Os tubos foram resfriados à temperatura ambiente e transferidos para o destilador de Kjeldahl Quimis. Foram adicionados gradativamente 20 mL de NaOH 40% aos tubos e iniciou-se a neutralização, alcalinização e destilação dos produtos da digestão. Os produtos finais da destilação foram recolhidos em erlenmeyers de 200 mL (até o menisco de 50 mL), previamente adicionados de 10 mL de ácido bórico 2% e 5 gotas de indicador misto. Em seguida, a solução foi titulada com ácido clorídrico 0,1 mol/L padronizado até a viragem de cor do indicador de verde/azulado para laranja e o volume de ácido clorídrico gasto foi anotado. Foi realizado branco contendo papel manteiga vazio (6 × 6 cm) e todos os reagentes adicionados nas amostras, em triplicata. O teor de nitrogênio total foi determinado de acordo com a equação 2. Para o cálculo do percentual de proteína, multiplicou-se o teor de nitrogênio pelo fator de conversão 6,25.

$$N(\%) = \frac{\text{Fator de correção}_{\text{HCl}} \times \text{Volume gasto}_{\text{HCl}} \times 0,014}{\text{massa da amostra}} \times 100 \quad (2)$$

Lignina solúvel e insolúvel foram obtidas de acordo com metodologia descrita por Gomide e Demuner (1986). Cadinhos de Gooch foram colocados em mufla a 575°C por 4 horas e, após, resfriados em dessecador por 1 hora. Os cadinhos foram pesados e os valores anotados. Pesou-se 300 mg de amostra em erlenmeyers. Adicionou 3 mL de ácido sulfúrico 72% e foram submetidos a banho maria a 30°C por 60 minutos, com agitação a cada 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 85mL de água destilada e colocou-se as amostras em autoclave por 1 hora a 121°C. Após, filtrou-se o conteúdo utilizando os cadinhos de Gooch preparados. Para a determinação de lignina solúvel, foi transferido 50 mL do filtrado para um béquer limpo e o conteúdo foi lido em espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda de 320 nm. Os cadinhos com o resíduo retido foram secos a 105°C por 4 horas. Em seguida, foram levados à mufla por 6 horas a 575 °C. Após resfriar, o peso foi aferido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A produção das farinhas a partir de polpa e resíduos de umbu e seriguela foi possível, obtendo um produto final com excelente aspecto visual e com características de aroma suave e agradável. Os resultados encontrados para os compostos resistentes à digestão gastrointestinal estão representados na Tabela 4.

Tabela 4: Caracterização da fração indigerível de pós de polpa e resíduos de umbu e seriguela.

	Proteína Resistente (g/100 g)	Minerais (g/100 g)	Taninos Condensados (mg/100 g)	Lignina solúvel (g/100 g)	Lignina insolúvel (g/100 g)
Polpa Seriguela (PS)	8,73 ± 1,09 a	33,90 ± 2,20 d	1482,07 ± 37,49 b	0,56 ± 0,13 a	1,10 ± 0,11 bc
Casca seriguela (CS)	6,67 ± 0,52 bc	31,39 ± 3,31 d	1641,49 ± 0,94 a	0,50 ± 0,02 a	0,97 ± 0,07 c
Semente Seriguela (SS)	6,94 ± 0,42 b	47,60 ± 4,48 bc	1263,88 ± 20,63 c	0,31 ± 0,02 b	1,3 ± 0,09 ab
Polpa de umbu maduro (PM)	7,71 ± 1,03 ab	56,99 ± 1,46 a	425,63 ± 75,57 g	0,35 ± 0,03b	1,01 ± 0,10 c
Polpa de umbu semi-maduro (PV)	5,81 ± 0,01 d	49,46 ± 2,05 b	578,17 ± 14,56 f	0,38 ± 0,07 ab	0,61 ± 0,08 d
Casca de umbu maduro (CM)	6,02 ± 0,14 c	40,36 ± 0,47 c	1047,23 ± 124,51 d	0,30 ± 0,06 bc	1,07 ± 0,11 c
Casca de umbu semi-maduro (CV)	4,65 ± 0,42 e	42,81 ± 3,47 c	874,33 ± 6,32 e	0,22 ± 0,02 c	1,51 ± 0,13 a

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatisticamente significativa ($p < 0,05$)

Fonte: Dos autores.

As principais etapas do protocolo experimental para fibras alimentares são os tratamentos enzimáticos para remover proteínas e amido. No entanto, há evidências de que uma parte significativa do teor de algumas substâncias dietéticas não incluídas na definição de fibras dietéticas escapa à digestão e absorção no intestino humano, tais como proteínas, oligossacarídeos, certos compostos polifenólicos, etc. Essas substâncias podem ser fermentadas pela microflora colônica, tendo efeitos fisiológicos semelhantes aos das fibras dietéticas (SAURA-CALIXTO et al., 2000).

Fatores antinutricionais, incluindo inibidores de protease, taninos e lectinas, afetam negativamente a digestibilidade da proteína, pois diminuem a hidrólise da proteína, perturbam a absorção de peptídeos e aminoácidos e, conseqüentemente, aumentam as perdas de nitrogênio (N) de origem endógena e exógena. A baixa digestibilidade da proteína pode também ser resultado da fibra das leguminosas agindo como uma barreira física às enzimas proteolíticas (SALGADO et al., 2003).

As amostras de polpa apresentaram maior valor de proteínas resistentes que as amostras de resíduos. Esse resultado pode ser explicado por alguns fatores: as polpas podem apresentar em sua composição proteínas que não são tão bem digeridas pela pepsina e sim por outras enzimas, como a tripsina e pela possível

presença de inibidores de protease em maior quantidade nas polpas (RIBEIRO et al., 2017b; SALGADO et al., 2003). Os valores de proteínas encontrados foram próximos aos encontrados em outros vegetais, como uva (7,20%), maçã com casca (4,25%) e tomate (8,08%) (GONI et al., 2009).

As amostras de umbu maduro apresentaram resultados superiores que as amostras de umbu semi-maduro. Durante a maturação dos frutos, ocorrem reações químicas em diversos nutrientes, incluindo as proteínas. Essas reações podem ter propiciado um aumento das proteínas resistentes nas amostras maduras. As proteínas podem ter o potencial de influenciar a saúde do consumidor, seja exercendo efeitos nutracêuticos, antinutricionais ou alergênicos. Durante o tratamento térmico e digestão gastrointestinal as proteínas podem sofrer modificações imprevisíveis, seja pela degradação ou clivagem de peptídeos, modificando o número de sítios de clivagem de proteases presentes e as propriedades de ionização do peptídeo. A pepsina é a única enzima proteolítica do estômago humano, no entanto, existem muitas isoformas. O conteúdo de pepsina no estômago varia com os indivíduos (WANG et al., 2017).

O conteúdo de minerais se apresentou expressamente elevado, no entanto, esse valor pode ser resultado da simulação gastrointestinal, uma vez que se adiciona sais para simular os sais biliares e bicarbonato de sódio para aumentar a acidez até o valor semelhante ao da digestão real. Assim, esses minerais podem ter se aderido às fibras e durante a centrifugação se acumularam juntamente com as amostras. Esse resultado mostra uma limitação em quantificar as frações não digeríveis por esse método, o que pode ocasionar erros enormes de resultados. Neste caso, não podemos dizer quais amostras apresentaram maiores ou menores valores de minerais, já que os resultados com diferenças estatísticas podem ser devido a uma maior ou menor absorção de minerais durante a digestão devido à diferença na composição química. Para estudos futuros, sugerimos a avaliação da quantidade a ser adicionada de sais que não interfere no valor dos minerais ou de melhorias no método visando retirar essa interferência.

As amostras de seriguela apresentaram valores maiores de taninos condensados que as amostras de umbu. As amostras de cascas de umbu e seriguela apresentaram valores superiores que as amostras de polpa. Os resultados obtidos foram superiores que os encontrados em cereja (0,11%), ameixa (0,11%), morango (0,12%), maçã com casca (0,20%), pêra com casca (0,29%) e inferiores que o encontrado em uva (18,51%) e caju (8,8%) (GONI et al., 2009). Esses resultados mostram o potencial funcional das fibras dos frutos de umbu e seriguela, bem como dos seus resíduos.

Os resultados de lignina foram muito baixos, mas o que é compreensível devido ao elevado teor de minerais, os quais são descontados na análise. Desta forma, é possível dizer que sem uma otimização adequada da metodologia para obtenção dos resíduos pós simulação gastrointestinal não é possível estimar com precisão a quantidade de cada constituinte dessa fração. Assim, fica mais evidente a necessidade de estudos futuros nessa parte.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostram que é possível produzir farinhas a partir de resíduos e polpa dos frutos umbu e seriguela. A caracterização da fração indigerível não foi satisfatória, sendo indicativo de presença de interferentes nas amostras recorrentes do processo de simulação da digestão gastrointestinal. Assim, sugestões para trabalho futuros são a otimização de um método para obtenção dos resíduos não digeríveis sem a presença de interferentes, como minerais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFAGHI, A.; KORDI, A.; SABZMAKAN, L. Effect of fibre and low glycemic load diet on blood glucose profile and cardiovascular risk factors in diabetes and poorly controlled diabetic subjects. Glucose intake and utilization in pre-diabetes and diabetes. Part I, (pp. 133–145), London, UK: Academic press, 2015.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists). Official methods of analysis of the AOAC International. Virginia: AOAC, 2007.

CANGUSSU, L. B.; MELO, J. C.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Chemical Characterization of Coffee Husks, a By-Product of *Coffea arabica* Production. *Foods*, v. 10, 2021a.

CANGUSSU, L. B.; FRONZA, P.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Chemical Characterization and Bioaccessibility Assessment of Bioactive Compounds from Umbu (*Spondias tuberosa* A.) Fruit Peel and Pulp Flours. *Foods*, v. 10, 2021b.

CANGUSSU, L. B.; LEÃO, D. P.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Profile of bioactive compounds in pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) peel flours. *Food Chemistry*, v. 350, 2021c.

DUARTE, W. F.; DIAS, D. R.; OLIVEIRA, J. M.; TEIXEIRA, J. A.; ALMEIDA E SILVA, J. B.; SCHWAN, R. F. Characterization of different fruit wines made from cacao, cupuassu, gabirola, jaboticaba and umbu. *Food Science and Technology*, v. 43, p. 1564-1572, 2010.

DUTRA, R. L. T.; DANTAS, A. M.; MARQUES, D. A.; BATISTA, J. D. F.; MEIRELES, B. R. L. A.; CORDEIRO, A. M. T. M.; MAGNANI, M.; BORGES, G. S. C. Bioaccessibility and antioxidant activity of phenolic compounds in frozen pulps of Brazilian exotic fruits exposed to simulated gastrointestinal conditions. *Food Research International*, v. 100, p. 650-657, 2017.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. O papel, 1986.

GOÑI, I.; DÍAZ-RUBIO, M. E.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Towards an updated methodology for measurement of dietary fiber, including associated polyphenols, in food and beverages. *Food Research International*, v. 42, p. 849-846, 2009.

LEÃO, D. P.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; BASTOS, R.; COIMBRA, M.A. Physicochemical characterization, antioxidant capacity, total phenolic and proanthocyanidin content of flours prepared from pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) fruit by-products. *Food Chemistry*, v. 225, p. 146-153, 2017.

LEÃO, D. P.; BOTELHO, B. G.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Potential of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) peels as source of highly esterified pectins obtained by microwave assisted extraction. *LWT*, v. 87, p. 575-580, 2018.

LIMA, I. C. G. S.; MELEIRO, C. H. A. Desenvolvimento, avaliação físico-química e sensorial de geléia e doce de corte de seriguela (*Spondias purpúrea* L.) visando o crescimento da cadeia produtiva do fruto. *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos*, v. 30, n.2, p. 221-232, 2012.

MELO, E. A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, V. L. A. G.; ARAÚJO, C. R. Teor de fenólicos totais e capacidade antioxidante de polpas congeladas de frutas. *Alimentos e Nutrição*, v. 19, n. 1, p. 67-72, 2008.

MOLINO, S.; FERNÁNDEZ-MIYAKAWA, M.; GIOVANDO, S. Study of antioxidante capacity and metabolization of quebracho and chestnut tannins through in vitro gastrointestinal digestion-fermentation. *Journal of Functional Foods*, V. 49, P. 188-195, 2018.

NETO, E. M. F. L.; PERONI, N.; MARANHÃO, C. M. C.; MACIEL, M. I. S.; ALBUQUERQUE, U. P. Analysis of umbu (*Spondias tuberosa* arruda (*Anacardiaceae*)) in different landscape management regimes, *Environ Monit Assess*, v. 184, p. 4489-4499, 2012.

NETO, L. G. M.; LIRA, J. S.; TORRES, M. M. F. S.; BARBOSA, I. C.; MELO, G. F. A.; SOARES, D. J. Development of a mixed drink made from hydrosoluble soybean extract, coconut water and umbu pulp (*Spondias tuberosa*). *Acta Scientiarum Technology*, v. 38, n. 3, 2016.

OZBOY-OZBAS, O.; SEKER, I. T.; GOKBULUT, I. Effects of Resistant Starch, Apricot Kernel Flour, and Fiber-rich Fruit Powders on Low-fat Cookie Quality. *Food Sci. Biotechnol.*, v. 19, p. 979-986, 2010.

PAULA, N.; CARVALHO, C. D.; MATTA, V. M.; MENEZES, J. S.; LIMA, P. C.; PINTO, C. O.; CONCEIÇÃO, L. E. M. C. Produção e caracterização físico-química de fermentado de umbu. *Ciência Rural*, v. 42, n. 9, p. 1688-1693, 2012.

RIBEIRO, G. P.; ANDRADE, A. P. C.; DANIELS, J.; SEIBEL, N. F. Development os soy based beverages with papaya and mango pulps. *Acta Scientiarum Technology*, v. 32, n.2, p. 341-347, 2014.

RIBEIRO, L. O.; PONTES, S. M.; RIBEIRO, A. P. O.; PACHECO, S.; FREITAS, S. P.; MATTA, V. M. Avaliação do armazenamento a frio sobre os compostos bioativos e as características físico-químicas e microbiológicas do suco de umbu pasteurizada. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 20, p. 1-8, 2017a.

RIBEIRO, I. C.; LECLERCQ, C. C.; SIMÕES, N.; TOUREIRO, A.; DUARTE, I.; FREIRE, J. B.; CHAVES, M. M.; RENAUT, J.; PINHEIRO, C. Identification of chickpea seed proteins resistant to simulated in vitro human digestion. *Journal of Proteomics*, 2017b.

SALGADO, P.; FREIRE, J. P. B.; FERREIRA, R. B.; TEIXEIRA, A.; ABREU, O. B. M. C.; ROULLEC, R.; LALLÉS, J. Immunodetection of legume proteins resistant to small intestinal digestion in weaned piglets. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 83, n. 15, 2003.

SAN JOSÉ, F. J. S.; COLLADO-FERNÁNDEZ, M.; LÓPEZ, R. Sensory evaluation of biscuits enriched with artichoke fiber-rich powders (*Cynara scolymus* L.). *Food Science & Nutrition*, v. 6, p. 160–167, 2018.

SANTOS, M. B.; CARDOSO, R. L.; FONSECA, A. A. O.; CONCEIÇÃO, M. N. Caracterização e qualidade de frutos de umbu-cajá (*Spondias tuberosa* x *S. mombin*) provenientes do Recôncavo Sul da Bahia. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 32, n. 4, 2011.

SAURA-CALIXTO, F.; GARCÍA-ALONSO, A.; COÑI, I.; BRAVO, L. In vitro determination of the indigestible fraction in foods: an alternative to dietary fiber analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, p. 3342-3347, 2000.

SEIFRIED, H. E.; ANDERSON, D. E.; FISHER, E. I.; MILNER, J. A. A review of the interaction among dietary antioxidants and reactive oxygen species. *Journal of Nutritional Biochemistry*, v. 8, p. 567-579, 2007.

SILVA, A. S. da; SANTANA, L.; R. R.; BISPO, E. da S; LOPES, M. V. Use of umbu (*Spondias Tuberosa* Arr. Camara) pulp for preparation of diet cereal bar. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 40, n. 2, 2018.

SONG, X.; ZHU, W.; PEI, Y.; AI, Z.; CHEN, J. Effects of wheat bran with different colors on the qualities of dry noodles. *Journal of Cereal Science*, v. 58, p. 400-407, 2013.

SORENSEN, M. D.; HSI, R. S.; CHI, T.; SHARA, N.; WACTAWSKI-WEND, J.; KAHN, J. A., STOLLER, M. L. Dietary intake of fibre, fruit and vegetables decreases the risk of incident kidney stones in women: A women's health initiative report. *The Journal of Urology*, v. 192, p. 1694-1699, 2014.

USHIKUBO, F. Y.; WATANABE, A. P.; VIOTTO, L. A. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice. *Journal of Membrane Science*, v. 288, p. 61-66, 2007.

VIDIGAL, M. C. T. R.; MINIM, V. P. R.; CARVALHO, N. B.; MILAGRES, M. P.; GONÇALVES, A. C. A. Effect of health claim on consumer acceptance of exotic Brazilian fruit juices: Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), camu-camu (*Myrcuarua dúbia*), cajá (*Spondias lútea* L.) and umbu (*Spondias tuberosa* Arruda). *Food Research International*, v. 44, p. 1988-1996, 2011.

VITAGLIONE, P.; NAPOLITANO, A.; FOGLIANO, V. Cereal dietary fibre: A natural functional ingredient to deliver phenolic compounds into the gut. *Trends in Food Science & Technology*, v. 19, p. 451–463, 2008.

WANG, S.; AMIGO-BENAVENT, M.; MATEOS, R.; BRAVO, L.; SARRIÁ, B. Effects of in vitro digestion and storage on the phenolic content and antioxidant capacity of a red grape pomace. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, v. 68, n. 2, p. 188-200, 2017.

ZURITA, J.; DÍAZ-RUBIO, M. E.; SAURA-CALIXTO, F. Improved procedure to determinate non-extractable polymeric proanthocyanidins in plant foods. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, v. 63, n. 2, p. 936-939, 2012.



APRESENTAÇÃO DOS ORGANIZADORES



Compartilhando conhecimento



APRESENTAÇÃO DOS ORGANIZADORES

BRUNO DORNELES DE CASTRO

Doutorado em Engenharia Mecânica e Mestrado em Engenharia de Produção pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), na área de concentração de Engenharia de Manufatura e Materiais. Especialização em Engenharia da Qualidade pela Universidade Cândido Mendes (UCAMPROMINAS) e graduação em Engenharia de Produção pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Atuou como professor substituto na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) e como instrutor de formação profissional em gestão no SENAI/MG. Atua na melhoria de processos de manufatura e de sistemas de gestão da qualidade, com base nos requisitos da norma ISO 9001 e nos preceitos técnicos da Gestão da Qualidade Total, com foco na satisfação do cliente.



RÔMULO MAZIERO

Doutorado em Engenharia Mecânica (UFMG), pesquisador do Grupo de Inovação e Tecnologia em Materiais (GiTeM/UFMG), Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (IFES), Aperfeiçoamento em Tecnologia Educacional (IFES) e Engenheiro Industrial Madeireiro (UFES). Atuou como professor no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo e no Centro Universitário de Maringá. Revisor e membro do corpo editorial de diversos periódicos nacionais e internacionais. Experiência na área de Engenharia de Materiais e Mecânica, com ênfase em materiais conjugados não-metálicos e aproveitamento de resíduos sólidos..

ENGENHARIA DE PRODUÇÃO



1ª EDIÇÃO



<https://www.facebook.com/Synapse-Editora-111777697257115>



<https://www.instagram.com/synapseeditora>



<https://www.linkedin.com/in/synapse-editora-compartilhando-conhecimento/>



31 98264-1586



editorasynapse@gmail.com



Compartilhando conhecimento