



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**ESCOLA DE QUÍMICA**



## **Projeto Final de Curso**

# **PRODUÇÃO DE GOMA XANTANA PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**

**Leonardo Jordão da Silva**

**Orientadora: Eliana Flávia Camporese Sérvulo, D. Sc.**

**Agosto/2007**

# **PRODUÇÃO DE GOMA XANTANA PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**

*Leonardo Jordão da Silva*

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química,  
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro  
Químico.

Aprovado por:

---

Aike Costa da Silva, M. Sc.

---

Flávia Duta Pimenta, D. Sc.

---

Francisca Pessôa de França, D. Sc.

Orientado por:

---

Eliana Flávia Camporese Sérvulo, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil  
Agosto de 2007

### **Ficha Catalográfica**

Silva, Leonardo Jordão da. Produção de Goma Xantana para Recuperação Avançada de Petróleo / Leonardo Jordão da Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho aos meus pais pela idealização  
de todos os momentos de minha vida.

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.”

Albert Einstein

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório E-109 e E-101 do Departamento de Engenharia Bioquímica - Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

À Deus, o Pai, pelo amor, vida e saúde.

À minha família: Luiz Carlos, Helena Maria, Flávio e Gustavo, fundamento para tudo o mais na vida.

À Profa. Francisca Pessôa de França, pela orientação conferida para o desenvolvimento de todas as etapas deste trabalho. Agradeço, também, a disponibilidade de infra-estrutura.

À Profa. Eliana Flávia Camporese Sérvulo pela orientação conferida. Agradeço também pelo exemplo de honestidade e perseverança.

Aos amigos (Aike, Carlos, Clarice, Gabriel, Daniel, Diogo Simas, Diogo Petrópolis, Leonardo, Rafael, Paulo) do Laboratório E-109 pelos bons momentos.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **PRODUÇÃO DE GOMA XANTANA PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**

Leonardo Jordão da Silva

Agosto de 2007

Orientadora: Eliana Flávia Camporese Sérvulo, D. Sc.

O processo de recuperação avançada de petróleo consiste em um conjunto de técnicas para aumentar a extração de petróleo. Um dos processos usa solução polimérica para deslocar o óleo dentro do reservatório. A goma xantana, um heteropolissacarídeo extracelular produzido por bactérias da espécie *Xanthomonas campestris*, possui um desempenho reológico muito mais apropriado às aplicações de reservatório do que os polímeros atualmente disponíveis no mercado. Adicionalmente, a goma xantana apresenta vantagens como resistência à temperatura, salinidade e cisalhamento. Os objetivos deste trabalho incluem: produção de goma xantana pela linhagem de *Xanthomonas campestris* em biorreator e definição dos parâmetros ótimos do bioprocessos. A combinação dos parâmetros do bioprocessos para a produção do biopolímero foi estudada em função da variação da agitação e concentração de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Os experimentos foram realizados em biorreator modelo BIOFLO IV (New Brunswick Scientific Co. Inc.) com capacidade para 20 litros, sendo as variáveis do bioprocessos monitoradas *on-line*. A temperatura [ $(28 \pm 1)$  °C] e aeração (0,55 vvm) foram constantes ao longo dos experimentos. O rendimento e produtividade dos bioprocessos foram quantificados e analisados focando a otimização. Os maiores resultados de rendimento e produtividade foram  $0,6177 \text{ g.g}^{-1}$  e  $0,3828 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ , respectivamente. A redução do pH resulta em decréscimo da concentração celular. O aumento da agitação favorece os fenômenos de transferência de massa. O perfil reológico das gomas produzida foi avaliado em solução aquosa 3% (p/v) de NaCl nas concentrações de 1250 ppm e 5000 ppm a 25°C.

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	13
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	14
3.1. Petróleo .....	14
3.2. Métodos de Recuperação de Petróleo .....	14
3.2.1. Recuperação Primária .....	15
3.2.2. Recuperação Secundária .....	18
3.2.3. Recuperação Avançada .....	18
3.3. Uso de Polímeros para Recuperação Avançada de Petróleo .....	19
3.4. Goma Xantana .....	21
3.5. Bioprocesso .....	25
3.6. Reologia .....	27
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
4.1. Microrganismo .....	29
4.1.1. Manutenção do microrganismo .....	29
4.2. Meios de Cultivo .....	29
4.3. Preparo do Inóculo .....	31
4.4. Bioprocesso .....	31
4.4.1. Planejamento experimental .....	33
4.5. Recuperação e purificação da Goma Xantana .....	34
4.6. Coaminuição da Goma Xantana .....	35
4.7. Determinações Quantitativas .....	36
4.7.1. Rendimento e Produtividade dos Bioprocessos .....	36
4.7.2. Perfil reológico das soluções de goma xantana .....	37
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
5.1. Monitoramento dos Parâmetros dos Bioprocessos .....	38
5.2. Rendimento e Produtividade dos Bioprocessos .....	45
5.3. Perfil reológico das soluções de goma xantana .....	46
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	49
<b>7. SUGESTÃO</b> .....	50
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	51



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Diagrama de blocos de processos utilizados para recuperação de petróleo .....	15
Figura 3.2: Mecanismo de Recuperação Primária .....	17
Figura 3.3: Injeção de solução de polímero .....	20
Figura 3.4: Estrutura primária da goma xantana .....	23
Figura 3.5: Diagrama do processo de produção de goma xantana .....	25
Figura 4.1: Foto do Biorreator utilizado para produção de goma xantana .....	32
Figura 4.2: Mosto fermentado .....	34
Figura 4.3: Biopolímero precipitado .....	35
Figura 4.4: Biopolímero seco (a) e moído (b) .....	35
Figura 5.1: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana I .....	39
Figura 5.2: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana II .....	39
Figura 5.3: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana III .....	40
Figura 5.4: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana IV .....	40
Figura 5.5: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana V .....	41
Figura 5.6: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana VI .....	41
Figura 5.7: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana VII .....	42
Figura 5.8: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana VIII .....	42
Figura 5.9: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana IX .....	43
Figura 5.10: Resultados de rendimento e produtividade dos bioprocessos .....	45
Figura 5.11: Perfil reológico das soluções de goma xantana para o bioprocessos realizados na agitação de 500 rpm .....	46
Figura 5.12: Perfil reológico das soluções de goma xantana para o bioprocessos realizados na agitação de 700 rpm .....	47
Figura 5.13: Perfil reológico das soluções de goma xantana para o bioprocessos realizados na agitação de 900 rpm .....	47

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Composição do meio para manutenção .....	29
Tabela 4.2: Composição do meio para inóculo .....	30
Tabela 4.3: Composição do meio para produção .....	30
Tabela 4.4: Matriz de planejamento de experimentos .....	33
Tabela 5.1: Rendimento e produtividade dos bioprocessos .....	45

# 1 INTRODUÇÃO

A recuperação primária dos fluidos contidos em uma rocha reservatório depende de uma determinada quantidade de energia, a qual é denominada energia natural ou primária que é resultado das condições geológicas do reservatório (THOMAS *et al.*, 2001).

Quando ocorre a exaustão da energia natural do reservatório, a exploração do petróleo passa a depender de tecnologias para garantir sua recuperação adicional. De fato, a eficiência da recuperação de óleo no primeiro estágio se limita a uma faixa entre 10 e 30% do volume inicial de petróleo, dependendo da natureza do reservatório. Portanto, o aumento da extração de óleo contido no reservatório depende de métodos de recuperação secundária e de recuperação avançada de petróleo (RAP) (THOMAS *et al.*, 2001).

Água ou gases podem ser injetados com a finalidade de aumentar a extração de óleo das rochas porosas. Mas, esses fluidos tendem a percorrer as regiões mais permeáveis, deixando quantidades ainda substanciais de óleo no reservatório, devido a alta viscosidade do óleo e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo (THOMAS *et al.*, 2001).

Para um reservatório com óleo de alta viscosidade pode-se adicionar polímeros a água de injeção para transformá-la em um fluido que se desloque dentro do meio poroso com a mesma mobilidade que o óleo. Deste modo, a água de injeção ao invés de tomar caminhos preferenciais e se dirigir rapidamente para os poços de produção, se difunde mais no meio poroso, aumentando as eficiências de varrido (percentual da área do reservatório invadida pelo fluido injetado) (THOMAS *et al.*, 2001).

A goma xantana e a poliácridamida são os dois polímeros mais usados

mundialmente para recuperação avançada de petróleo (RAP), e têm por finalidade aumentar a viscosidade do fluido de injeção. A goma xantana possui um desempenho reológico muito mais apropriado às aplicações de RAP, pois apresenta maior resistência à temperatura, salinidade e cisalhamento (THOMAS *et al.*, 2001).

Pequenas melhorias nos processos de recuperação de petróleo podem resultar em grandes economias. Por isso, projetos que apresentam um aumento adicional de recuperação na ordem de 4 a 10% são considerados um sucesso (CORREIA, 2006).

Portanto o desenvolvimento de tecnologia economicamente viável para produção de goma xantana com características apropriadas para aplicação na recuperação avançada de petróleo é fundamental para tornar este bioproduto de interesse para o setor de exploração de petróleo.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho consiste em maximizar o rendimento e a produtividade do processo de produção de goma xantana, garantindo um produto com propriedades reológicas adequadas para aplicação em RAP.

Com este propósito, foi dado ênfase aos seguintes objetivos específicos:

- Definir as variáveis ótimas de agitação e concentração de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  através de planejamento experimental;
- Avaliar o perfil reológico das gomas obtidas em solução aquosa com 3% (p/v) de  $\text{NaCl}$ , nas concentrações de 1250 ppm e 5000 ppm a 25°C.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Petróleo**

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro (THOMAS *et al.*, 2001).

O petróleo é gerado em uma rocha fonte, ou geradora, e se desloca para outra, chamada de reservatório, onde se acumula. Os fluidos contidos em um reservatório devem dispor de certa energia para que possam ser produzidos (THOMAS *et al.*, 2001).

### **3.2 Métodos de Recuperação de Petróleo**

Os reservatórios, cujos mecanismos naturais são pouco eficientes e que por conseqüência retêm grandes quantidades de hidrocarbonetos após a exaustão da sua energia natural, são fortes candidatos ao emprego de uma série de processos que visam à obtenção de uma recuperação adicional. Esses processos são chamados de métodos de recuperação, que, de uma maneira geral, tentam interferir nas características do reservatório que favorecem a extração de óleo (THOMAS *et al.*, 2001). A Figura 3.3 apresenta um diagrama de blocos com os processos usados para recuperação de petróleo.

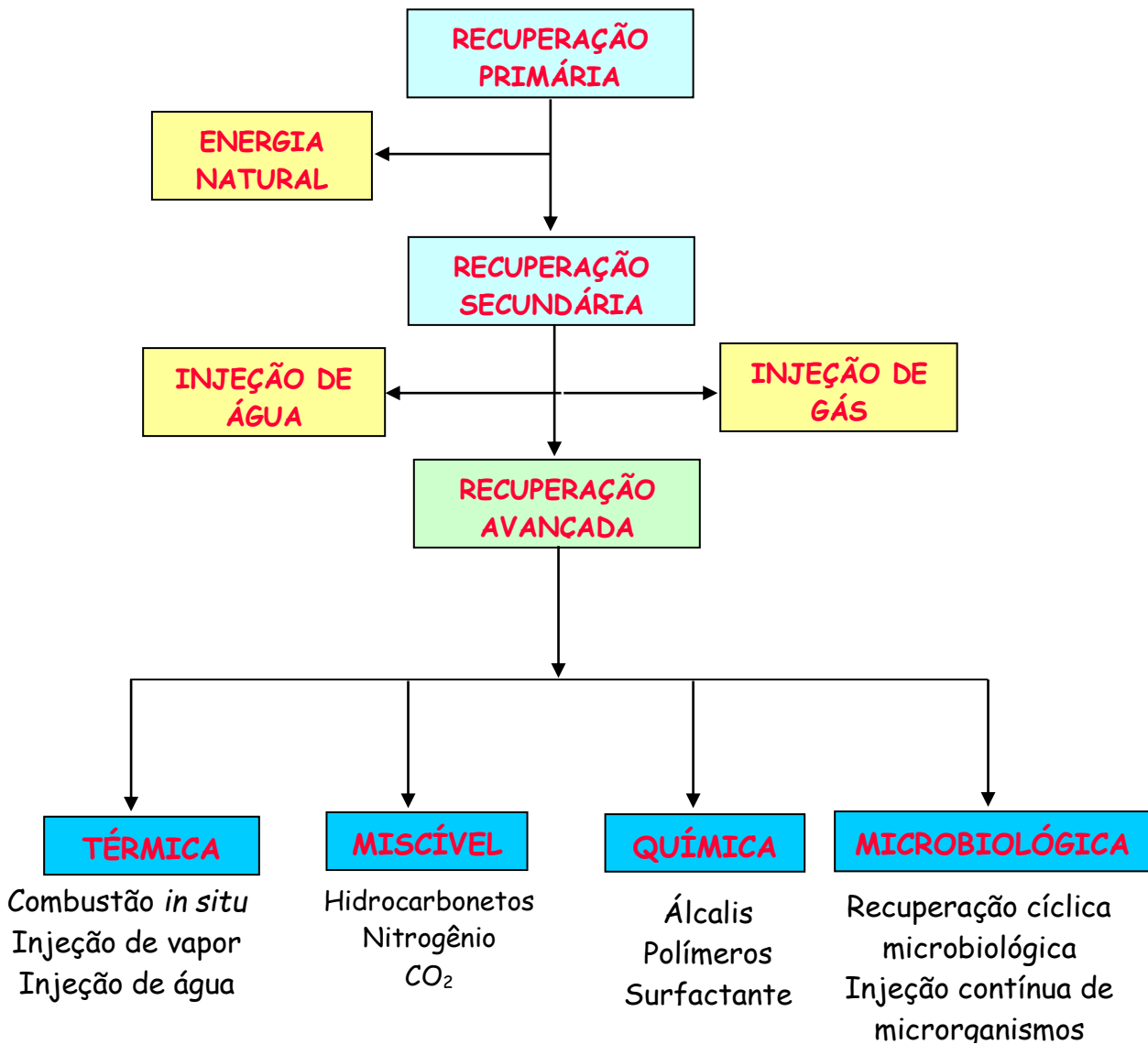


Figura 3.1: Diagrama de blocos de processos utilizados para recuperação de petróleo (Adaptado de CORREIA, 2006)

### 3.2.1 Recuperação Primária

Na recuperação primária, o óleo é recuperado de um reservatório por meio de poços perfurados. A pressão inicial dos fluidos, que ocupam os poros em um reservatório, geralmente é muito maior que a pressão hidrostática do poço de produção; sendo assim, quando se abre um poço, os fluidos do reservatório são direcionados para o poço, ocasionando a redução da pressão no seu interior (CORREIA, 2006).

O primeiro estágio de produção de óleo de um reservatório é chamado de produção primária. Nesse estágio, o óleo é forçado para a superfície devido a forças naturais como: expansão do óleo, expansão do gás, ou de ambos; e escoamento no sentido decrescente de pressão (CORREIA, 2006).

O petróleo é deslocado do reservatório em direção aos poços de produção através de um, ou da combinação de três processos: mecanismo de gás em solução, mecanismo de capa de gás e mecanismo de influxo de água (CORREIA, 2006).

O mecanismo de gás em solução ocorre em reservatórios que não contêm grandes massas de água ou gás natural, estando toda a energia disponível para produção armazenada na própria zona de óleo. Conforme o óleo é produzido, a pressão interna do reservatório vai diminuindo, causando não só a expansão dos líquidos, como também a vaporização das frações mais leves do óleo. Nesse ponto o mecanismo de gás em solução começa realmente a atuar, pois ocorre a expansão do gás que estava inicialmente dissolvido no óleo. Porém, à medida que a pressão decresce, mais e mais hidrocarbonetos se vaporizam, até um ponto em que as bolhas dispersas no óleo se transformam em uma fase contínua, sendo produzidas juntamente com o óleo (THOMAS *et al.*, 2001).

O mecanismo de “capa de gás” pode ocorrer em alguns reservatórios onde, dependendo das condições de temperatura e pressão, as fases líquida e vapor dos hidrocarbonetos podem estar em equilíbrio. Por apresentar menor densidade, a fase vapor se acumula na parte superior do reservatório, formando o que se denomina “capa de gás”. Conforme o óleo é produzido, a pressão diminui devido à retirada do fluido. Essa queda de pressão é transmitida para a capa de gás, que se expande e vai, gradativamente, penetrando na zona de óleo, ocupando os espaços que anteriormente eram ocupados pelo óleo (THOMAS *et al.*, 2001).



O mecanismo de influxo de água só ocorre em reservatórios que estejam em contato direto com um grande acúmulo de água, os chamados aquíferos. Assim como descrito nos mecanismos anteriores, ocorre redução da pressão interna do reservatório conforme o óleo é produzido. Quando se tem a presença de um aquífero, a queda de pressão acarreta a expansão da água nele contida e redução do volume de óleo, causando a expulsão da água excedente para a zona de óleo. Esse influxo de água, além de deslocar o óleo para os poços de produção, mantém elevada a pressão na zona de óleo. De todos os mecanismos citados, este é o que apresenta os maiores fatores de recuperação, e, existem reservatórios que podem ser explorados por mais de um mecanismo (THOMAS *et al.*, 2001). A Figura 3.2 mostra um detalhamento dos mecanismos de recuperação primária de petróleo.



Figura 3.2: Mecanismo de Recuperação Primária  
(<http://www.wws.princeton.edu/ota/disk3/1978/7807/780705.PDF>, acessado em Julho de 2007)

A recuperação primária atinge seu limite quando a pressão no reservatório se torna tão baixa que a recuperação é pequena ou quando a proporção de gás ou água nos fluidos extraídos se torna muito alta (THOMAS *et al.*, 2001).

### **3.2.2 Recuperação Secundária**

Após a dissipação da energia natural do reservatório, grande parte do óleo ainda permanece aprisionado. Por isso, várias técnicas de injeção de fluidos têm sido usadas para aumentar a extração de óleo. Com este fim, a injeção de fluidos em reservatórios é conhecida como recuperação secundária (THOMAS *et al.*, 2001).

A injeção de um fluido (água ou gás) em um reservatório com a finalidade única de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha é um mecanismo puramente mecânico, ou seja, sem qualquer interação de natureza química ou termodinâmica entre os fluidos ou entre os fluidos e a rocha. Em outras palavras, não se espera que os fluidos se misturem entre si ou interfiram na rocha reservatório. O fluido injetado deve empurrar o óleo para fora dos poros da rocha e, ao mesmo tempo, ocupar o espaço nela deixado em consequência da expulsão do petróleo (CORREIA, 2006).

Existe uma prática chamada “manutenção de pressão”, que consiste na injeção de água e/ou gás ainda no início da vida produtiva do reservatório, e tem por finalidade manter a pressão em níveis elevados, preservando razoavelmente as características dos fluidos e do fluxo. Em projetos de manutenção de pressão, a injeção de água é mais eficiente do que o deslocamento com gás (THOMAS *et al.*, 2001).

### **3.2.3 Recuperação Avançada**

Processos que englobam o que não seja a simples injeção de água ou gás para manter a pressão no reservatório e, assim, aumentar a capacidade de produção de óleo, são chamados de processos de recuperação terciária, recuperação melhorada ou, ainda, recuperação avançada de petróleo (RAP). De acordo com Mustafa *et al.* (2003), a aplicação adequada destes métodos permite que se recupere, em média, de 3 a 12% a mais do petróleo existente na jazida. As tecnologias de RAP são dispendiosas, devido

aos custos do uso de produtos químicos e de equipamentos. Por isso, é essencial que em primeiro lugar se procure determinar qual a técnica mais adequada para um dado reservatório e, em seguida, que sejam feitos estudos técnico e econômico para implementação dessa técnica (CORREIA, 2006).

Algumas das técnicas de recuperação avançada visam recuperar o óleo remanescente na parte do reservatório já varrida pelo fluido de deslocamento. Enquanto, outras técnicas visam recuperar o óleo das partes não atingidas pelo fluido de deslocamento.

Basicamente, existem três fatores físicos que levam à alta saturação de óleo no reservatório após as recuperações primária e secundária: alta viscosidade do óleo, forças interfaciais e heterogeneidade do reservatório. Os processos de recuperação avançada podem ser divididos em quatro categorias: (a) métodos térmicos (estimulação cíclica de vapor, injeção de vapor e combustão *in-situ*); (b) métodos miscíveis (estimulação cíclica de CO<sub>2</sub>, injeção de CO<sub>2</sub> e injeção de nitrogênio); (c) métodos químicos (injeção de polímeros e injeção de álcali); (d) microbiológica (recuperação cíclica microbiológica e injeção contínua de microrganismos).

### **3.3 Uso de Polímeros para Recuperação Avançada de Petróleo**

Existem algumas condições de reservatórios que causam uma redução na eficiência de varrido durante a injeção de água. A primeira condição está relacionada a heterogeneidade da rocha, ou seja, a presença de canais preferenciais causados pelas fraturas naturais ou regiões de alta permeabilidade. A segunda condição está relacionada a viscosidade do óleo, pois óleos pesados ou mais viscosos têm menor mobilidade que o fluido deslocante (água).

Para prevenir que a água passe pelo óleo sem deslocá-lo, um polímero solúvel

em água é adicionado, formando uma solução mais viscosa. Isto permite que a água se mova mais pela rocha, aumentando a eficiência de varrido, gerando um aumento percentual da recuperação de óleo.

Água com baixa concentração de sais é injetada na frente e atrás da solução de polímero para prevenir que ela seja contaminada por uma solução salina que possa degradar o polímero. A Figura 3.3 mostra o mecanismo deste processo.

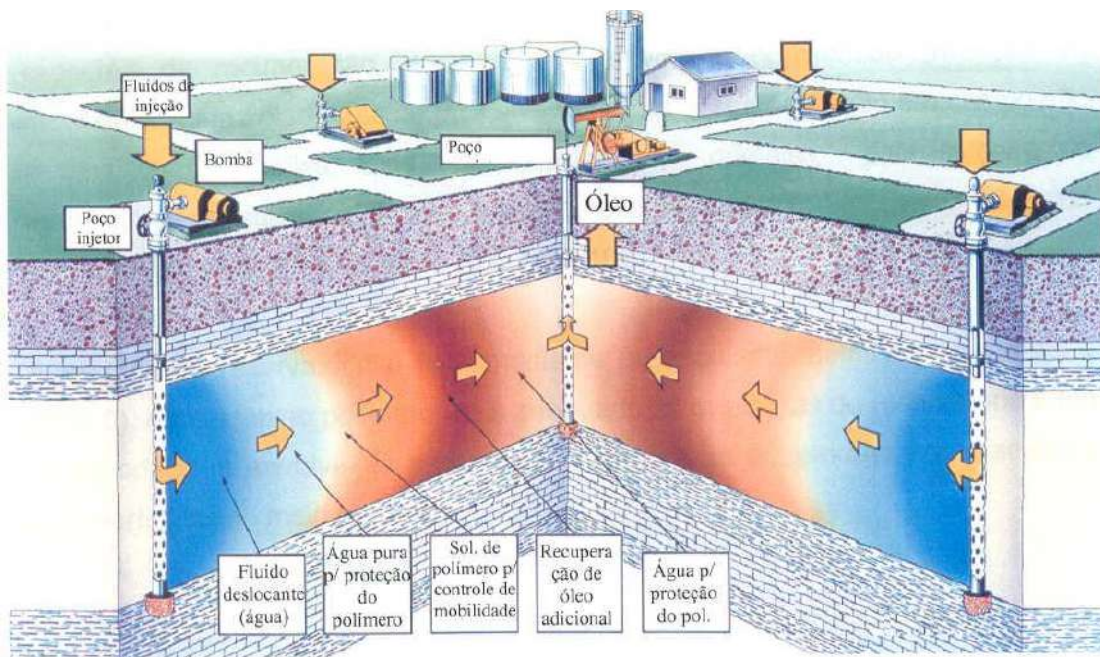


Figura 3.3: Injeção de solução de polímero

(<http://www.wws.princeton.edu/ota/disk3/1978/7807/780705.PDF>, acessado em Julho de 2007)

O princípio básico da injeção de polímero é reduzir a razão de mobilidade entre os fluidos deslocante e deslocado, através do aumento da viscosidade da fase aquosa, aumentando assim a eficiência de varrido, e, por consequência, a recuperação de óleo (THOMAS *et al.*, 2001).

A solução polimérica melhora a varredura do óleo e água no reservatório, pois reduz a razão de mobilidade,  $M$ , que é definida como:

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{k_w / \mu_w}{k_o / \mu_o} \quad \text{Equação [4.1]}$$

onde  $\lambda$ ,  $\mu$  e  $\kappa$  são, respectivamente, mobilidade, viscosidade e permeabilidade efetiva, e os termos  $o$  e  $w$  são referentes ao óleo e à água, respectivamente.

O polímero diminui a razão de mobilidade, principalmente, porque aumenta a viscosidade da água, e também, até certo ponto, diminui a permeabilidade da fase aquosa através do bloqueio de poros (THOMAS *et al.*, 2001).

### 3.4 Goma Xantana

Segundo Morrison (1996), polímeros são substâncias macromoleculares naturais ou sintéticas constituídas por um grande número de unidades idênticas ligadas umas às outras de uma forma regular podendo atingir alto peso molecular. Os compostos simples, a partir dos quais se obtêm os polímeros, chamam-se monômeros. O polímero pode ser distinguido em homopolímero, quando as unidades são idênticas, ou heteropolímero quando é constituído por duas ou mais espécies de monômeros.

Os polissacarídeos são macromoléculas naturais e ocorrem em quase todos os seres vivos. Estas macromoléculas são formadas pela união de várias unidades monossacarídicas ou de seus derivados, como os açúcares aminados, ácidos urônicos e outros, através de ligações glicosídicas (LIMA, 1999).

A goma xantana é um heteropolissacarídeo ramificado, aniônico, extracelular, produzido em meio adequado por bactérias fitopatógenas do gênero *Xanthomonas* (Vojnov *et al.*, 1998). Este polissacarídeo de origem microbiana foi descoberto nos anos

50 no Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (GARCÍA-OCHOA *et al.*, 2000). Em 1961 começaram a ser publicados os primeiros trabalhos envolvendo a sua produção e, em 1964, a empresa Nutra Sweet Kelco começou a comercializá-lo (NUTRA SWEET KELCO, 1999). Atualmente, os maiores produtores de goma xantana são a Merck e a Pfizer nos Estados Unidos, Rhône Poulenc e Sanofi-Elf na França, e a Jungbunzlauer na Áustria (GARCÍA-OCHOA *et al.*, 2000).

Segundo a patente PI 0302205, a goma xantana tem aplicação como agente estabilizante, espessante, gelificante e emulsificante, e vêm substituindo progressivamente os polissacarídeos obtidos de fontes convencionais como plantas e animais. As aplicações dos polímeros e, em especial, da xantana são: na formulação de alimentos, indústrias de petróleo, de mineração, têxtil e termoquímica, cosmética, de tintas de impressão, de papel, farmacêutica, e de produtos agropecuários, onde além de serem utilizados como formadores de gel, espessantes e agentes de suspensão, são utilizados também por suas propriedades adesivas, formadoras de filmes, floculantes, lubrificantes e redutoras de fricção.

A Figura 3.4 apresenta a estrutura da goma xantana, a qual é formada de unidades de  $\beta$ -D-glicose ligadas nas posições 1,4, com ramificações ocorrendo alternadamente nas unidades de  $\beta$ -D-glicose. As cadeias laterais são compostas por uma unidade de ácido D-glucurônico entre duas unidades de  $\beta$ -D-manose. A maioria das unidades de manose terminal contém um resíduo de ácido pirúvico, enquanto as unidades de manose mais próximas da cadeia principal carregam um grupo acetil no C-6 (CORREIA, 2006).

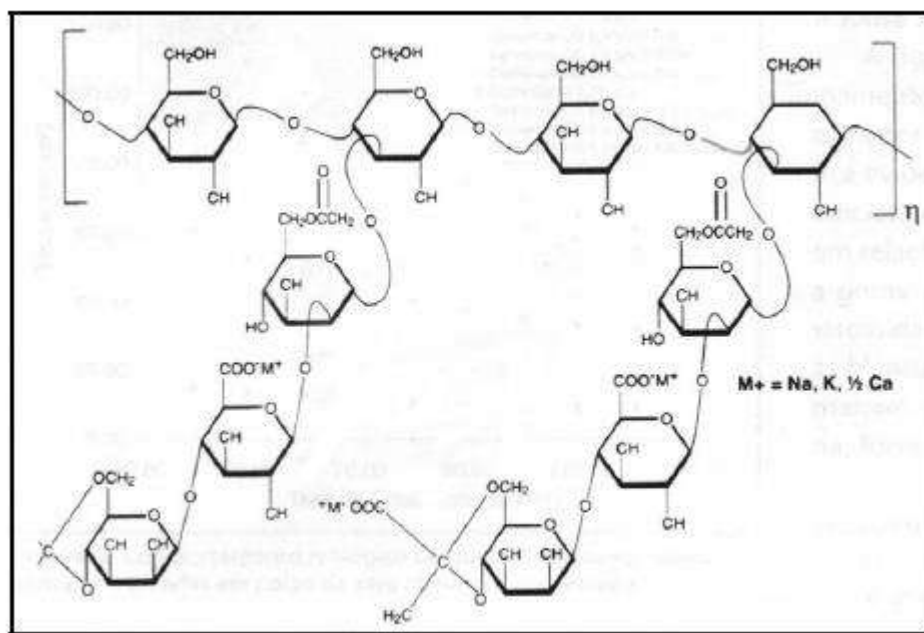


Figura 3.4: Estrutura da goma xantana (GARCÍA-OCHOA *et al.*, 2000)

As ramificações protegem a cadeia principal, resultando em uma goma xantana com estabilidade superior quando exposta a ácidos, álcalis e enzimas, comparativamente a outros polissacarídeos (NUTRA SWEET KELCO, 1999).

A massa molecular e o número de substituições com grupamentos piruvato e acetila dependem da linhagem de *Xanthomonas campestris*, da composição do meio de cultura e das condições operacionais usadas (GARCÍA-OCHOA *et al.*, 2000). As variações na proporção de grupos acetato e piruvato podem influenciar em algumas propriedades da goma em solução como a temperatura de transição conformacional ( $T_m$ ), a flexibilidade da cadeia e sua capacidade de interação intra e intermolecular.

A goma xantana possui estrutura helicoidal, onde os grupamentos laterais se entrelaçam ao longo da hélice, conferindo a macromolécula rigidez semelhante a uma haste. Sob a ação do calor a conformação desse biopolímero sofre uma transição entre molécula ordenada (hélice) e desordenada (novelo), diminuindo o volume hidrodinâmico efetivo e, conseqüentemente, a viscosidade. A forma desordenada é

favorecida por baixas concentrações de sal e por altas temperaturas. A adição de eletrólitos reduz a repulsão eletrostática entre as carboxilas presentes nas ramificações, favorecendo a conformação ordenada (NUTRA SWEET KELCO, 1999).

A goma xantana é altamente solúvel em água quente ou fria (GARCÍA-OCHOA *et al.*, 2000) e suas soluções são pseudoplásticas. Esse comportamento resulta de complexos agregados moleculares formados por ligações de hidrogênio e pelo emaranhamento do polímero, resultando em uma estrutura em rede totalmente organizada que contribui para uma alta viscosidade em baixas taxas de cisalhamento. Com o aumento da taxa de cisalhamento, ocorre a desagregação dessa rede e o alinhamento das moléculas individuais de polímero na direção da força cisalhante. Entretanto, quando cessa o cisalhamento, os agregados voltam a se formar rapidamente (NUTRA SWEET KELCO, 1999).

Como resultado de sua rígida conformação em hélice, a viscosidade das soluções de goma xantana é estável em uma ampla faixa de concentração de sais (até 150 g.L<sup>-1</sup> NaCl), temperatura (até 90°C) e pH (2-11) (CORREIA, 2006).



### 3.5 Bioprocesso

A linhagem, as condições de fermentação e a composição do meio são responsáveis pelas variações na estrutura da goma xantana e, conseqüentemente em suas propriedades. A *Xanthomonas campestris* é capaz de crescer em uma variedade de substratos, e as fontes de carbono empregadas mais comumente são os carboidratos como amido, hidrolisado de amido, xarope de milho, glicose e sacarose (CORREIA, 1999).

Esgalhado (1997) esquematizou o processo usual de produção de goma xantana, apresentado na Figura 3.4.

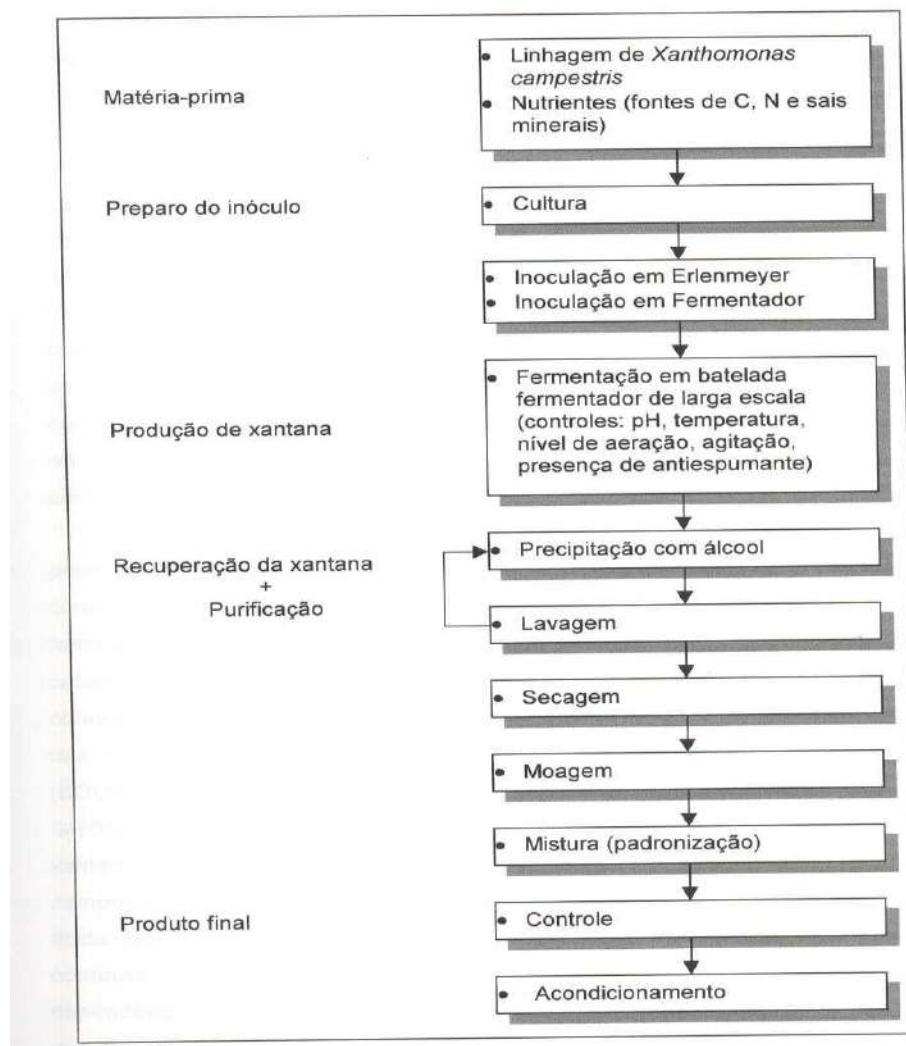


Figura 3.5: Diagrama do processo de produção da goma xantana (ESGALHADO, 1997)

A temperatura é um dos mais importantes parâmetros que afetam o bioprocesso de produção de goma xantana. Alguns estudos mostraram que temperaturas mais altas conduzem a biossíntese da goma, enquanto que temperaturas mais baixas favorecem o crescimento celular (CORREIA, 2006). Maraine & Rogovin (1966) preconizaram que 28°C seria a temperatura ótima de produção para *Xanthomonas campestris*.

Entre os parâmetros da fermentação que podem afetar o processo produtivo está o pH do meio. Os valores de pH diminuem durante o curso do bioprocesso, devido à formação de ácidos orgânicos e a radicais ácidos existentes na própria estrutura da goma (LIMA, 1999).

O bioprocesso para produção de goma xantana é conduzido sob aeração e agitação. Durante o bioprocesso ocorrem muitas mudanças nas propriedades reológicas do mosto devido a produção do biopolímero. Com o aumento da viscosidade do mosto durante o processo, são observados, freqüentemente, problemas como a limitação na transferência de oxigênio para as células, que afeta a quantidade e a qualidade da goma produzida.

Ao término do bioprocesso para obtenção da goma xantana, o biopolímero é recuperado e purificado. Os métodos usados para a recuperação de um biopolímero dependem, sobretudo, das características do microrganismo utilizado, do tipo do polissacarídeo e do grau de pureza desejado (LIMA, 1999).

A recuperação do polissacarídeo pode ser feita através da precipitação, pela adição de um solvente ao mosto fermentado. Os solventes mais utilizados são: acetona; metanol; etanol; isopropanol; 1-butanol ou 1,1,1-tricloroetano (LIMA, 1999). Foi verificado por Medeiros *et al*, 2000 que a adição de NaCl a 1% reduz a quantidade de etanol necessária para a recuperação, possivelmente por alterar as força iônica do meio.

Após a precipitação, a goma é removida por filtração. Os sólidos obtidos neste estágio de separação são lavados com solução (etanol/água), para remoção de grande parte das impurezas (sais inorgânicos e pigmentos). Em seguida ocorre a secagem para evitar degradação química, coloração excessiva ou mudança na solubilidade do produto. A goma xantana seca é, então cominuída (LIMA, 1999).

### **3.6 Reologia**

O comportamento reológico dos fluidos pode ser caracterizado através da relação entre a tensão de cisalhamento (força/área cisalhada) e a taxa de deformação. Normalmente, os polímeros em solução diluída demonstram comportamento de líquido newtoniano. Em solução concentrada ou no estado fundido, os polímeros apresentam um comportamento reológico distinto que lhes confere a denominação de fluidos não-newtonianos (LIMA, 1999).

Nos fluidos newtonianos a relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento é linear e o coeficiente angular da reta é a viscosidade. Nos fluidos não-newtonianos, a relação é não linear e o coeficiente angular (viscosidade) varia com a taxa de deformação (LIMA, 1999).

Nos fluidos não-newtonianos, a tensão de cisalhamento é uma função não linear da taxa de deformação e depende ainda da temperatura, pressão, do peso molecular, da morfologia das moléculas e do tempo. Os fluidos não-newtonianos são normalmente divididos em três classes: viscoplásticos ou de Bingham, dilatantes e pseudoplásticos.

Os fluidos pseudoplásticos apresentam a característica de diminuição da viscosidade com o aumento da velocidade de cisalhamento, que pode ser explicado através da orientação das moléculas na direção do fluxo, o que torna a resistência ao escoamento cada vez menor.

Vários biopolímeros apresentam comportamento pseudoplástico, dentre eles, a goma xantana. O comportamento pseudoplástico da goma xantana é devido não somente ao seu peso molecular elevado, mas também e, principalmente, a sua estrutura secundária rígida em solução. Dentre as gomas industriais, ela é considerada como a de maior grau de pseudoplasticidade, justificando desta forma o seu vasto emprego como espessante em produtos líquidos e pastosos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O bioprocesso foi realizado no Laboratório de Microbiologia do Petróleo da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

### 4.1 Microrganismo

Nos experimentos, foi usada a linhagem de *Xanthomonas campestris* que faz parte da Coleção de Culturas do Laboratório.

#### 4.1.1 Manutenção do microrganismo

O microrganismo foi cultivado mensalmente em tubo de ensaio contendo gelose nutriente (Tabela 4.1). Após incubação a  $28\pm 1^\circ\text{C}$  por 24 horas foi estocado a  $5^\circ\text{C}$ .

### 4.2 Meios de Cultivo

A seguir são apresentadas as tabelas dos meios de manutenção, inóculo e produção.

- Meio de Manutenção

Tabela 4.1: Composição do meio para manutenção

Constituintes	Concentração (g/L)
Glicose	10,0
Extrato de levedura	3,0
Peptona	5,0
Agar	15,0
Extrato de carne	3,0

O pH do meio foi ajustado para 7,0 e, em seguida, autoclavado a  $110^\circ\text{C}$  e 0,5 atm por 20 minutos.

- Meio de Inóculo

Tabela 4.2: Composição do meio para inóculo

<b>Constituintes</b>	<b>Concentração (g/L)</b>
Sacarose	30,00
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,86
MgSO <sub>4</sub>	0,20
ácido cítrico	0,30
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,50
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2,50
MnCl <sub>2</sub>	0,03
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,01
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,13
extrato de levedura	5,00

O pH do meio foi ajustado para 7,0 e autoclavado a 110°C e 0,5 atm por 20 minutos.

- Meio de Produção

Tabela 4.3: Composição do meio para produção de goma xantana

<b>Constituintes</b>	<b>Concentração (g/L)</b>
Sacarose	30,00
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,86
MgSO <sub>4</sub>	0,20
ácido cítrico	0,30
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	*
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	*
MnCl <sub>2</sub>	0,03
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,01
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,13
extrato de levedura	5,00

\* A concentração de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> foi variável conforme o planejamento experimental apresentado no item 4.4.1.

### **4.3 Preparo do Inóculo**

Uma alçada da cultura estoque foi transferida para um frasco Erlenmeyer com capacidade de 500 mL contendo 100 mL do meio de inóculo (Tabela 4.2). O Erlenmeyer foi agitado em mesa oscilatória termostatizada (Tecnal, TE-420) a 150 rpm/29±1°C por 5 dias. O crescimento microbiano foi verificado pela turvação do meio e a pureza do cultivo determinada através de observações microscópicas de preparações coradas pelo método de Gram (Pelczar *et al.*, 2005).

### **4.4 Bioprocesso**

O bioprocesso foi realizado em biorreator modelo BIOFLO IV da New Brunswick Scientific Co. Inc., com capacidade para 20 litros. O equipamento possui duas turbinas com lâminas planas e chicanas. E, ainda dispõe de sistemas de medição de aeração, agitação, temperatura, pH e oxigênio dissolvido. Todos os parâmetros do processo foram monitorados *on-line*, através do *Software* AFS 3.0 (Advanced Fermentation Software - New Brunswick Scientific). A Figura 4.1 apresenta a foto do biorreator.



Figura 4.1: Foto do biorreator utilizado para produção de goma xantana.

Foram preparados 5 L do meio de produção (Tabela 4.3). O pH foi ajustado para  $7,0 \pm 0,2$  com solução de NaOH a 50% (p/v). Em seguida, fez-se a calibração dos eletrodos (oxigênio dissolvido e pH) para controle do bioprocesso. O meio foi esterilizado no próprio biorreator. Em condições de assepsia, transferiu-se para o biorreator 500 mL de inóculo (Tabela 4.2), isto é, 10% (v/v) do volume de trabalho inicial.

Os experimentos foram conduzidos na aeração de 0,55 vvm (volume de ar por volume de mosto por minuto) e temperatura de  $28 \pm 1^\circ\text{C}$  (LIMA, 1999).

A viscosidade aparente de uma solução de goma xantana é afetada pelo tempo de fermentação na produção do biopolímero, como mostram os resultados obtidos por Conceição *et al.* (2000) para goma xantana produzida por *Xanthomonas campestris* pv



pruni cepa 06. Nesse experimento, foi verificada a viscosidade das soluções de goma xantana em tempos de fermentação de 48 a 120 horas, obtendo a maior viscosidade em 48 horas de fermentação. Em função dessas condições, os experimentos tiveram duração de 48 horas.

O volume de inóculo, assim como tempo, temperatura e pH, utilizados nos bioprocessos foram baseados em dados obtidos na literatura, assim como PIMENTA, 2006.

#### 4.4.1 Planejamento experimental

Os experimentos foram realizados utilizando planejamento experimental fatorial  $3^2$ , cujas combinações entre variáveis agitação (X1) e concentração de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (X2) estão apresentadas na matriz de planejamento (Tabela 4.4).

Tabela 4.4: Matriz de planejamento dos experimentos

Experimento	X1	X2	Agitação	$[\text{KH}_2\text{PO}_4;\text{Na}_2\text{HPO}_4]$
	Agitação	$[\text{KH}_2\text{PO}_4;\text{Na}_2\text{HPO}_4]$	(rpm)	( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Xantana I	-1	-1	500	1,0
Xantana II	-1	0	500	2,5
Xantana III	-1	+1	500	5,0
Xantana IV	0	-1	700	1,0
Xantana V	0	0	700	2,5
Xantana VI	0	+1	700	5,0
Xantana VII	+1	-1	900	1,0
Xantana VIII	+1	0	900	2,5
Xantana IX	+1	+1	900	5,0

Ao término dos experimentos, o mosto foi aquecido a  $85^\circ\text{C}$  por 30 minutos para inativação das células microbianas. A Figura 4.2 ilustra o mosto ao final do processo fermentativo.



Figura 4.2: Mosto fermentado

#### **4.5 Recuperação e purificação da Goma Xantana**

Com o propósito de recuperar o polissacarídeo, etanol P.A. 99% (marca VETEC) foi adicionado ao mosto fermentado na proporção 1:3 (Mosto:Etanol), sob intensa agitação, de modo a favorecer a precipitação da goma xantana. O precipitado foi separado da solução mãe por filtração em funil sinterizado acoplado a um sistema de vácuo.

Em seguida, a goma foi purificada por três lavagens consecutivas usando etanol 80% , seguidas de lavagem com etanol P.A. 99%. Após a purificação, a goma xantana obtida foi transferida para placas de Petri recobertas com filme plástico perfurado e mantida à temperatura ambiente. A goma foi acondicionada em recipiente hermeticamente fechado com a finalidade de evitar reação de oxidação.



Figura 4.3: Biopolímero precipitado

#### 4.6 Cominuição da Goma Xantana

A goma xantana obtida foi moída em gral de 100 mL de capacidade com auxílio de pistilo de ágata, ou moinho modelo IKA A 11 basic, a fim de avaliar o comportamento reológico das soluções preparadas com gomas provenientes de distintos processamentos. A Figura 4.4 mostra o aspecto da goma xantana após o processo de recuperação e purificação.



(a)



(b)

Figura 4.4: Biopolímero seco (a) e moído (b)

## 4.7 Determinações Quantitativas

### 4.7.1 Rendimento e produtividade dos bioprocessos

- **Peso seco da goma xantana**

A quantidade produzida de goma xantana durante os bioprocessos foi determinada através de peso seco. A goma recuperada e purificada foi colocada em estufa a  $60\pm 1^\circ\text{C}$ , até peso constante. Esta etapa foi realizada em duplicada.

- **Determinação de sacarose**

A concentração de sacarose no mosto fermentado foi determinada pelo método da glicose-oxidase (Gold Analiza Diagnostica, Plug and Play) específico para glicose. Após hidrólise ácida (adição de 1 mL de HCl 2N para cada 1 mL de amostra, aquecimento à  $65^\circ\text{C}$  por 10 minutos, seguido da adição de 3 mL de NaOH 1N). Ao término da reação enzimática, a intensidade da cor da solução foi medida a 500nm em espectrofotômetro Odyssey, Hach.

Calculou-se o fator de conversão de substrato em produto ( $Y_{P/S}$ ) segundo a equação (4.1) e a produtividade do bioprocessos (P) conforme a equação (4.2).

$$Y_{P/S} = \frac{M_{goma}}{(Msacarose, i) - (Msacarose, f)} \quad (\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) \quad [\text{equação 4.1}]$$

$$P = \frac{M_{goma}}{Vm \cdot t} \quad (\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}) \quad [\text{equação 4.2}]$$

Onde:

$M_{goma}$  : massa de goma (g)

$Msacarose, f$  : massa de sacarose final (g)

$Msacarose, i$  : massa de sacarose inicial (g)

$Vm$  : Volume de mosto (L)

$t$  : tempo do bioprocessos (h)

#### 4.7.2 Perfil reológico das soluções de goma xantana

As propriedades reológicas das soluções de goma xantana são altamente dependentes da concentração de polímero e de qualquer eletrólito adicionado. A adição de eletrólito reduz o valor do módulo elástico, comparando com medidas de solução de goma xantana em água destilada. Este comportamento é típico de polieletrólitos e pode ser atribuído ao resultado de mudança na conformação causando decréscimo no volume hidrodinâmico, decrescendo assim os valores dos parâmetros reológicos.

A caracterização reológica de soluções aquosas do biopolímero foi realizada utilizando Reômetro RheoStress RS600, da Haake acoplado com um dispositivo de termostatização TC81 (Peltier TC81) e sensor do tipo cone/placa C60/05° (60 mm de diâmetro e ângulo de 0,5°). As análises foram conduzidas mediante a seguinte programação: ajuste da temperatura em  $25 \pm 0,20^\circ\text{C}$ ; aumento linear da taxa de cisalhamento de  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  a  $100 \text{ s}^{-1}$  durante 5 minutos; cisalhamento estacionário em  $100 \text{ s}^{-1}$  por 1 minuto e diminuição linear da taxa de cisalhamento de  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  por 5 minutos.

As gomas tiveram as suas características reológicas estudadas em solução aquosa 3% (p/v) de NaCl. A avaliação reológica foi realizada em soluções de goma nas concentrações de 1250 ppm e 5000 ppm. Todas as medidas de viscosidade foram realizadas a  $25^\circ\text{C}$ .

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Estudos recentes têm demonstrado a importância da utilização de planejamento experimental em bioprocessos. Através desta metodologia, fatores e interações que afetam a resposta desejada podem ser controlados experimentalmente.

### **5.1 Monitoramento dos parâmetros dos bioprocessos**

O *software* do biorreator BIOFLO IV da New Brunswick Scientific Co. Inc. registrou *on-line* o comportamento dos parâmetros: agitação, pH, temperatura e oxigênio dissolvido em intervalos de uma hora. O monitoramento possibilitou checar que as condições operacionais foram mantidas na faixa ideal para atividade metabólica de *Xanthomonas campestris*, isto é, para síntese da goma. A temperatura foi mantida em  $28 \pm 1^\circ\text{C}$  e a aeração em 0,55 vvm. Logo, qualquer alteração na quantidade de goma produzida ou do seu comportamento pode ser correlacionado com as condições estudadas.

As Figuras 5.1 a 5.9 mostram o comportamento dos parâmetros no decorrer dos bioprocessos.

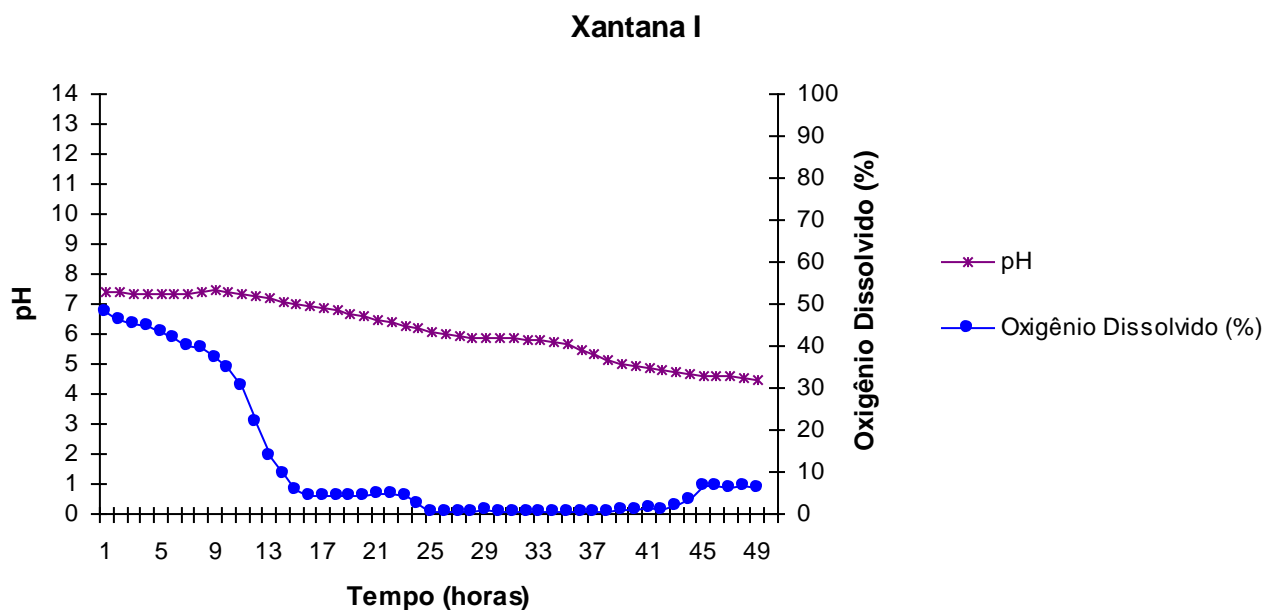


Figura 5.1: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana I (500rpm;  $[\text{KH}_2\text{PO}_4;\text{Na}_2\text{HPO}_4]=1,0\text{g/L}$ )

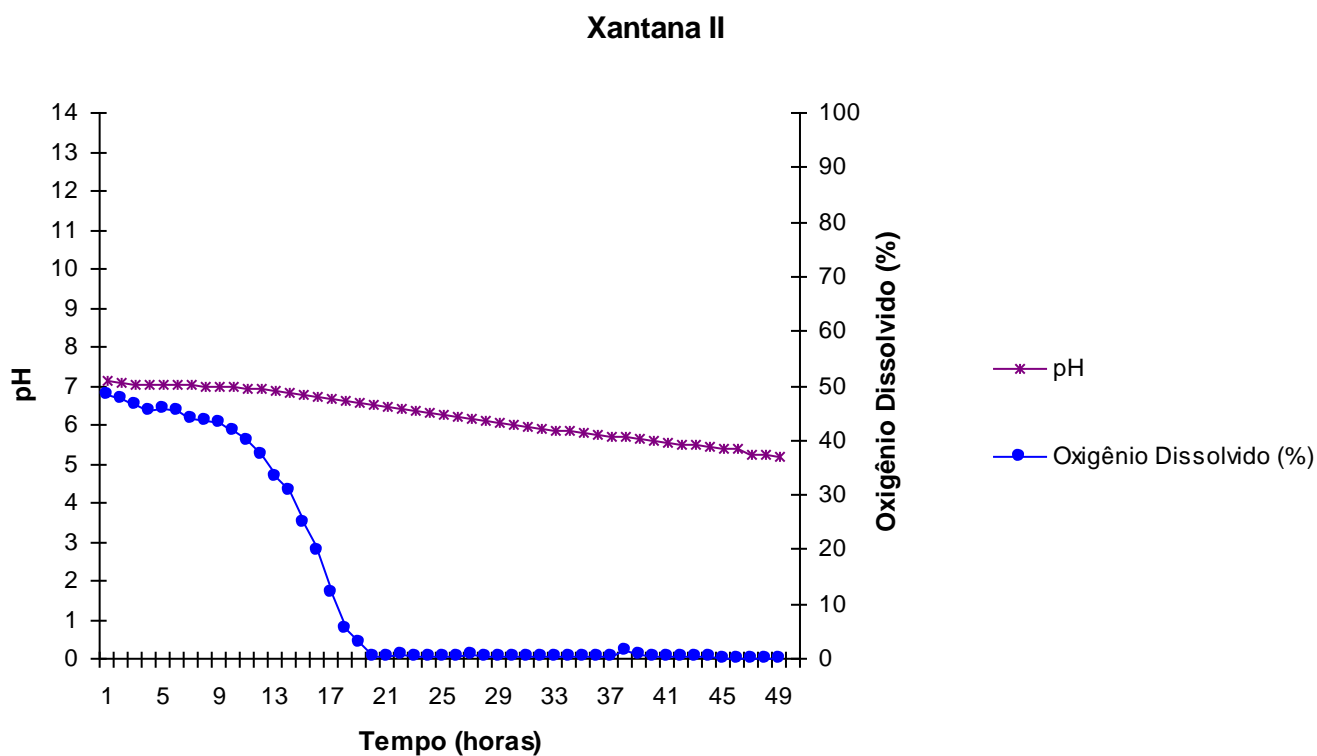


Figura 5.2: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana II (500rpm;  $[\text{KH}_2\text{PO}_4;\text{Na}_2\text{HPO}_4]=2,5\text{g/L}$ ).

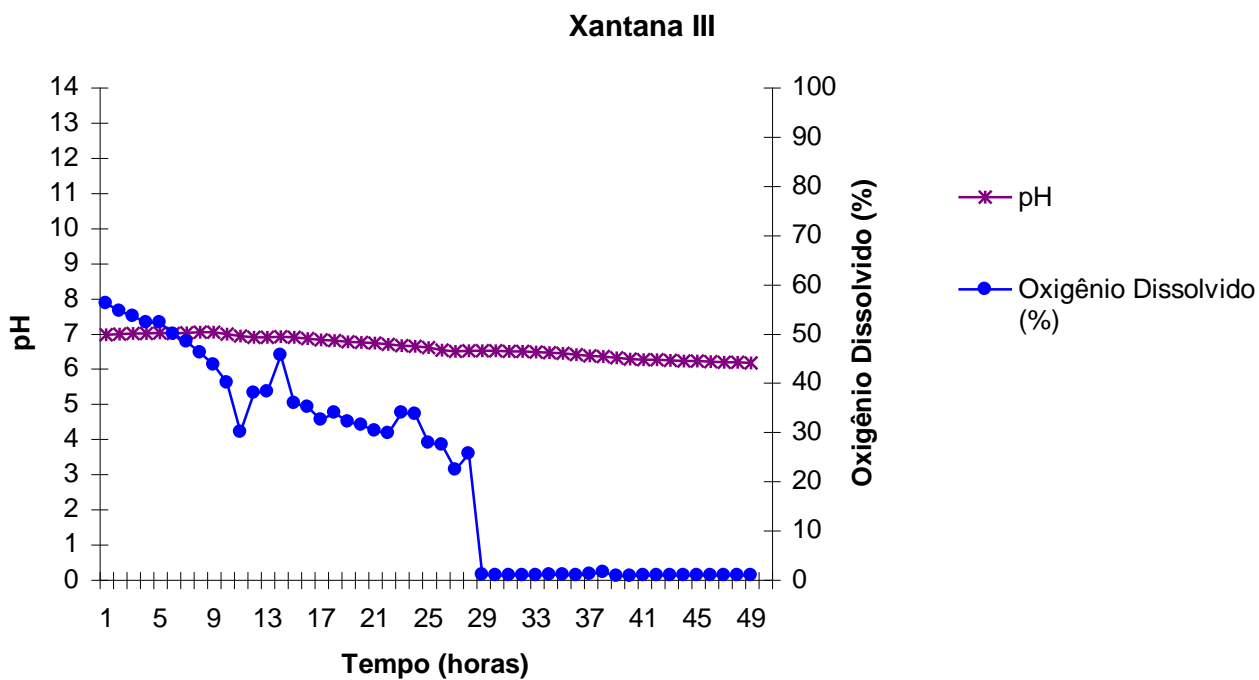


Figura 5.3: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana III (500rpm;  $[KH_2PO_4; Na_2HPO_4]=5,0g/L$ )

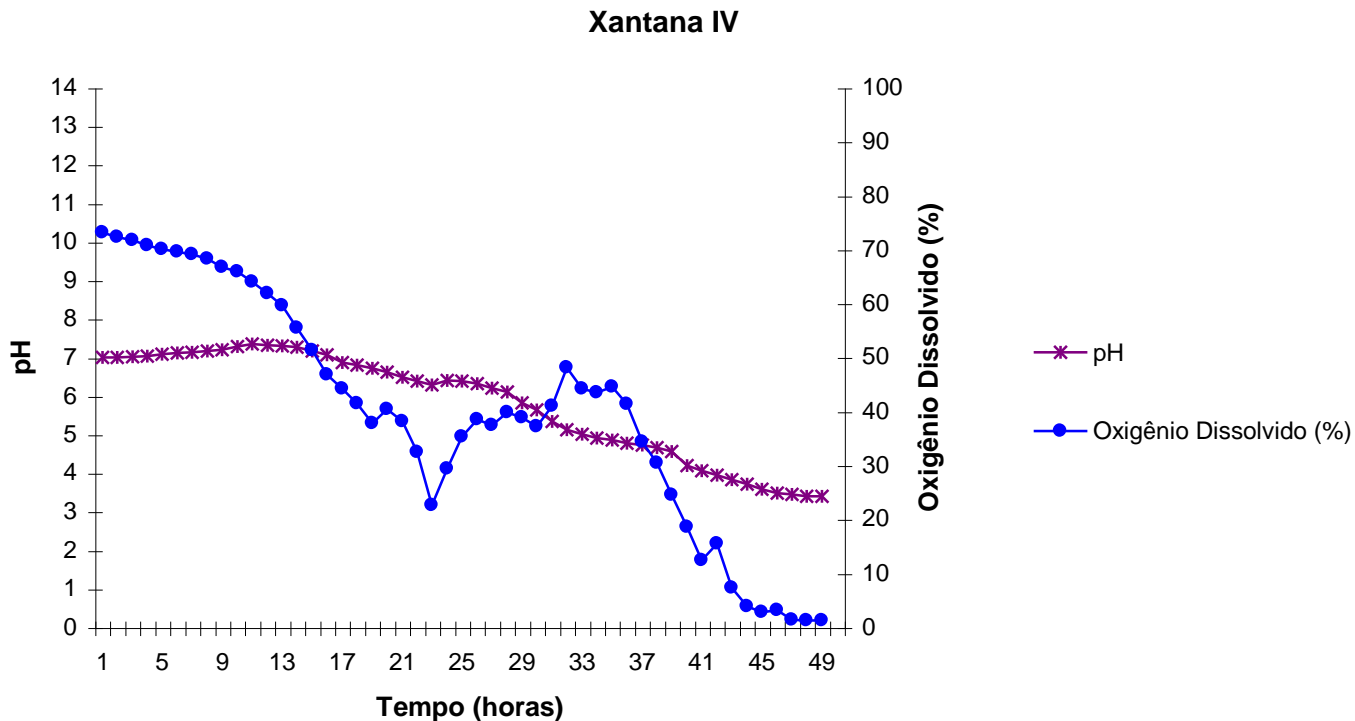


Figura 5.4: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana IV (700rpm;  $[KH_2PO_4; Na_2HPO_4]=1,0g/L$ )



### Xantana V

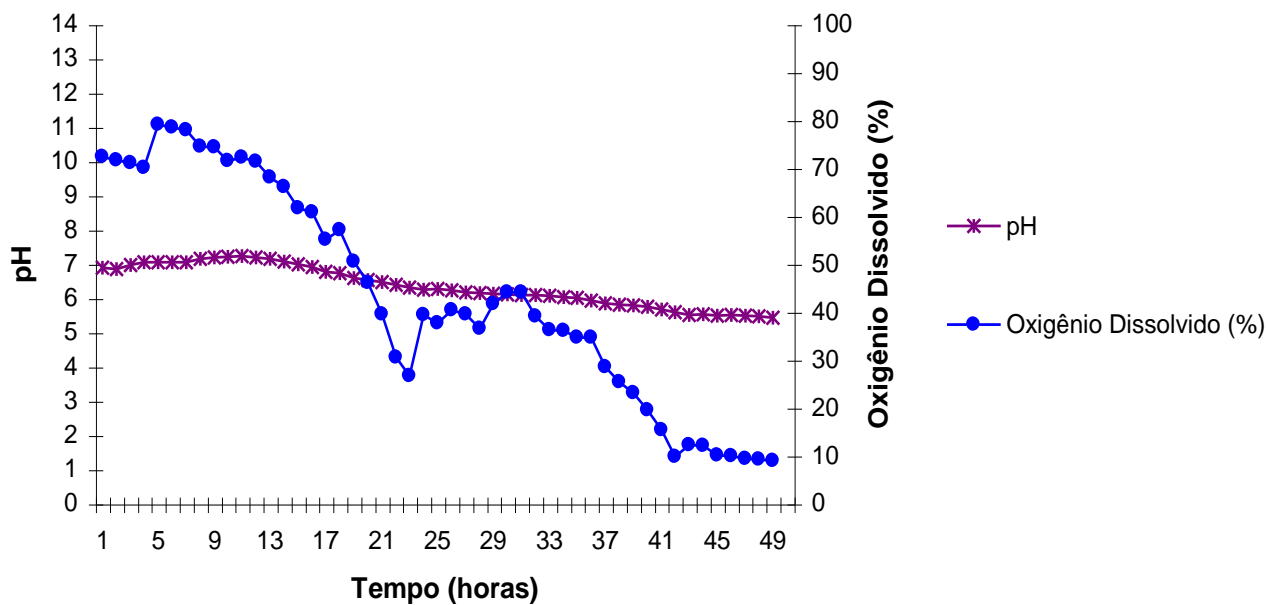


Figura 5.5: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana V (700rpm;  $[\text{KH}_2\text{PO}_4;\text{Na}_2\text{HPO}_4]=2,5\text{g/L}$ )

### Xantana VI

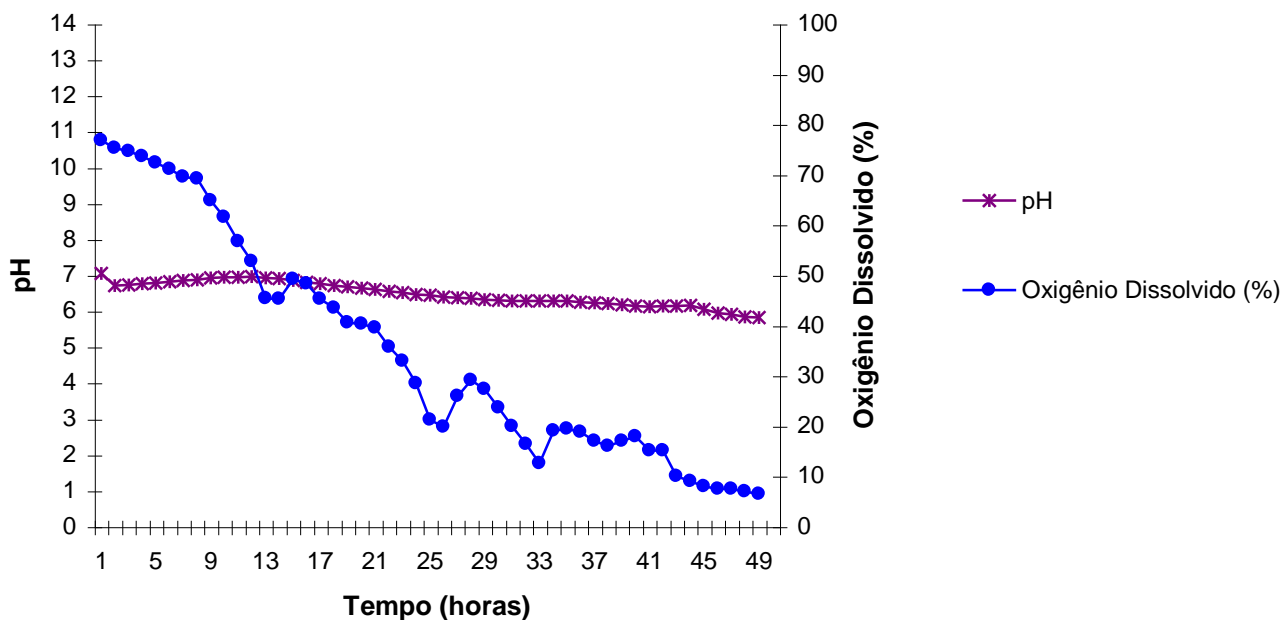


Figura 5.6: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana VI (700rpm;  $[\text{KH}_2\text{PO}_4;\text{Na}_2\text{HPO}_4]=5,0\text{g/L}$ )

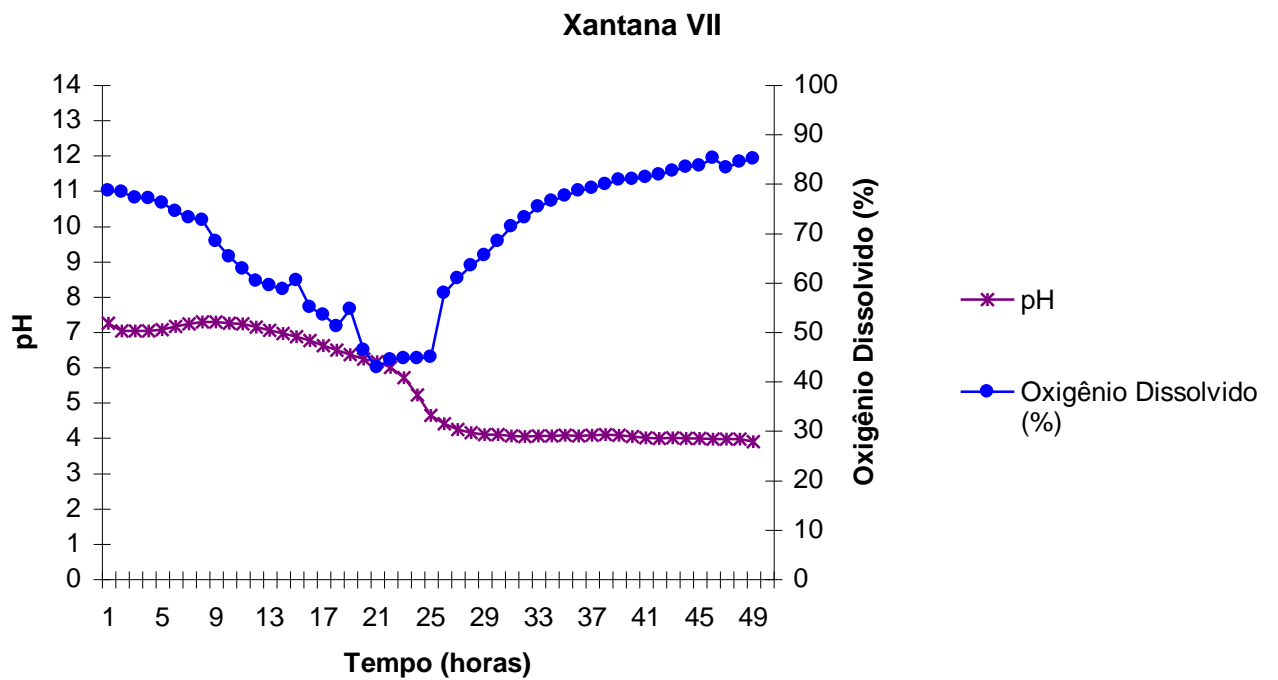


Figura 5.7: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana VII (900rpm;  $[KH_2PO_4; Na_2HPO_4]=1,0g/L$ )

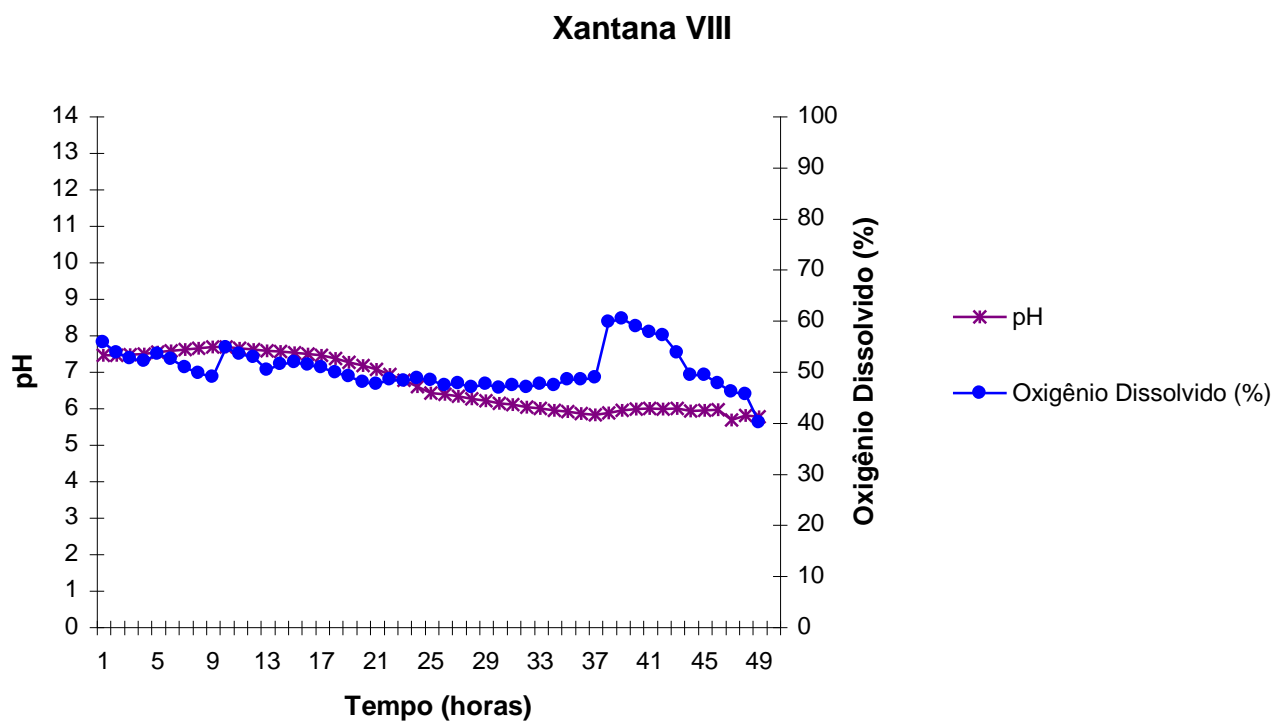


Figura 5.8: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana VIII (900rpm;  $[KH_2PO_4; Na_2HPO_4]=2,5g/L$ )

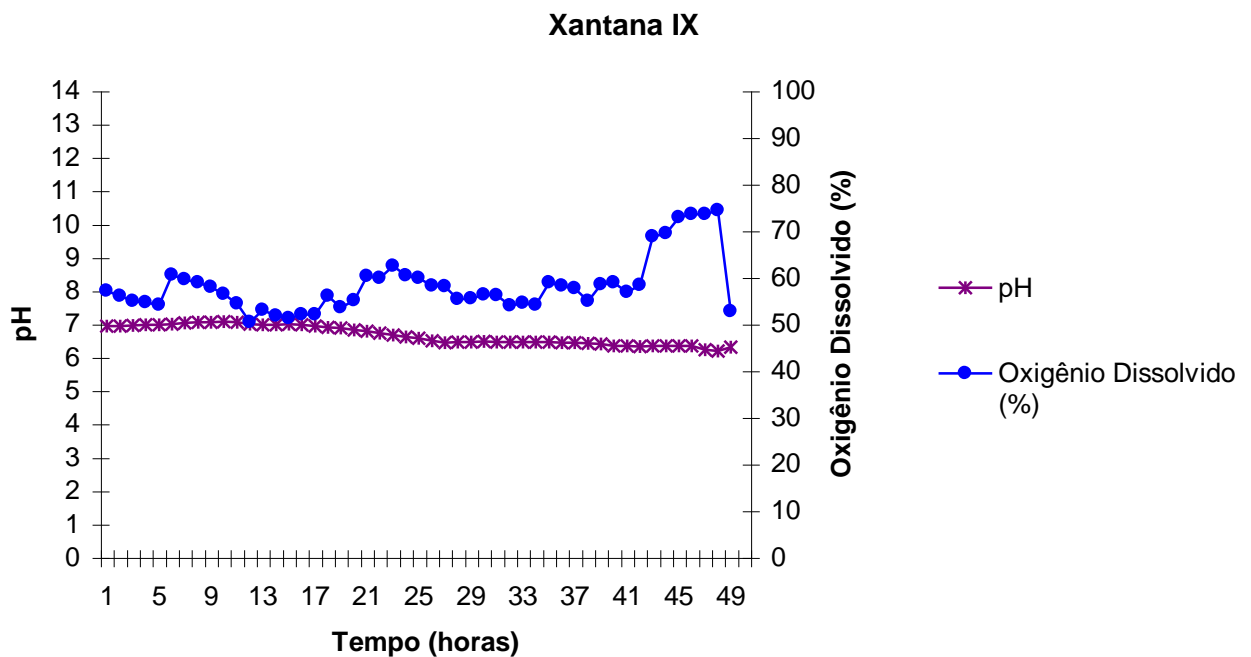


Figura 5.9: Monitoramento dos parâmetros do bioprocesso Xantana IX (900rpm;  $[\text{KH}_2\text{PO}_4;\text{Na}_2\text{HPO}_4]=5,0\text{g/L}$ )

Analisando as Figuras 5.1 a 5.9, pode-se observar perfis diferenciados de oxigênio dissolvido e pH nas diferentes condições estudadas. Na Figura 5.1 (Xantana I), é possível evidenciar o decréscimo abrupto de oxigênio dissolvido (OD) no mosto em fermentação, decorridas 12 horas. Nesta condição, o pH final atingiu o valor 4, provavelmente devido a quantidade de solução tampão ( $\text{KH}_2\text{PO}_4;\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) adicionada não ter sido suficiente para garantir a neutralidade do meio. As Figuras 5.2 e 5.3 (Xantana II, III) apresentam perfil semelhante ao anterior, mas a alta concentração de fosfato permitiu garantir maior disponibilidade de OD por mais tempo e valores de pH próximos da neutralidade, respectivamente.

A diminuição do pH durante o curso do bioprocesso pode ser atribuída à geração de ácidos orgânicos pela bactéria e/ou aos radicais ácidos existentes na própria estrutura

da goma. A redução do pH implica em decréscimo da taxa de crescimento celular e, por conseguinte, na produção de goma.

A análise das Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 (Xantana IV, VI e VI) indica que a elevação da agitação para 700 rpm foi mais conveniente, uma vez que a concentração de OD foi mantida em faixas satisfatórias ao longo do desenvolvimento do bioprocessamento.

Nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 (Xantana VII, VIII e IX), a agitação máxima (900 rpm) resultou em alta concentração de oxigênio dissolvido, sugestivo de suprimento maior do que a demanda.

Como esperado, o aumento da agitação resulta em maior taxa de transferência de massa, conseqüentemente maior teor de oxigênio dissolvido disponível para o microrganismo.

## 5.2 Rendimento e produtividade dos bioprocessos

A Tabela 5.1 contém os resultados de rendimento e produtividade dos experimentos. E a Figura 5.10 é um comparativo de rendimento e produtividade dos bioprocessos.

Tabela 5.1: Rendimento e produtividade dos bioprocessos

Experimento	Agitação (rpm)	[KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ;Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ] (g.L <sup>-1</sup> )	Rendimento (g.g <sup>-1</sup> )	Produtividade (g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
Xantana I	500	1,0	0,5047	0,2954
Xantana II	500	2,5	0,4973	0,3020
Xantana III	500	5,0	0,5311	0,3276
Xantana IV	700	1,0	0,4628	0,2730
Xantana V	700	2,5	0,6177	0,3828
Xantana VI	700	5,0	0,5702	0,3484
Xantana VII	900	1,0	0,3979	0,2203
Xantana VIII	900	2,5	0,3883	0,2414
Xantana IX	900	5,0	0,5860	0,3589

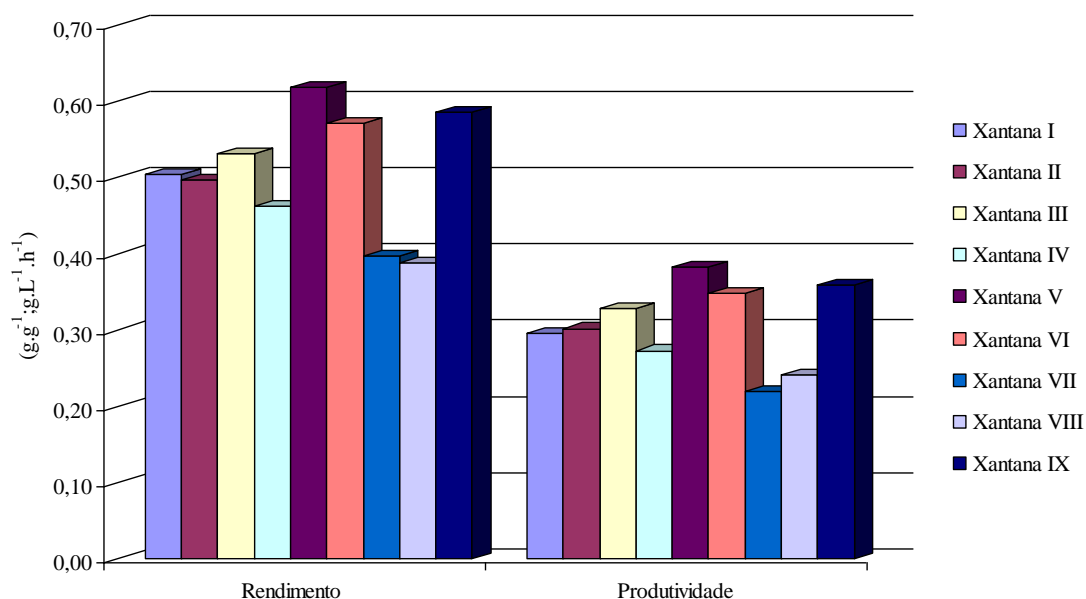


Figura 5.10: Comparativo de rendimento e produtividade

Os resultados indicam que o experimento Xantana V (700 rpm;  $[\text{KH}_2\text{PO}_4;\text{Na}_2\text{HPO}_4]=2,5 \text{ g/L}$ ) apresentou o maior rendimento e produtividade ( $Y_{P/S} = 0,6177 \text{ g.g}^{-1}$ ;  $P = 0,3828 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ). Para os demais níveis de agitação (500 rpm; 900 rpm), a concentração máxima de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  resulta em maiores rendimentos e produtividade.

### 5.3 Perfil reológico das soluções de goma xantana

A viscosidade das gomas xantanas obtidas nas diferentes condições de agitação e de pH foram determinadas a partir de soluções a 1250 ppm e 5000 ppm, na presença de NaCl, na temperatura de 25°C. As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 exibem o comportamento viscosimétrico em função da taxa de cisalhamento, a diferentes condições, em solução aquosa de 3% (p/v) de NaCl.

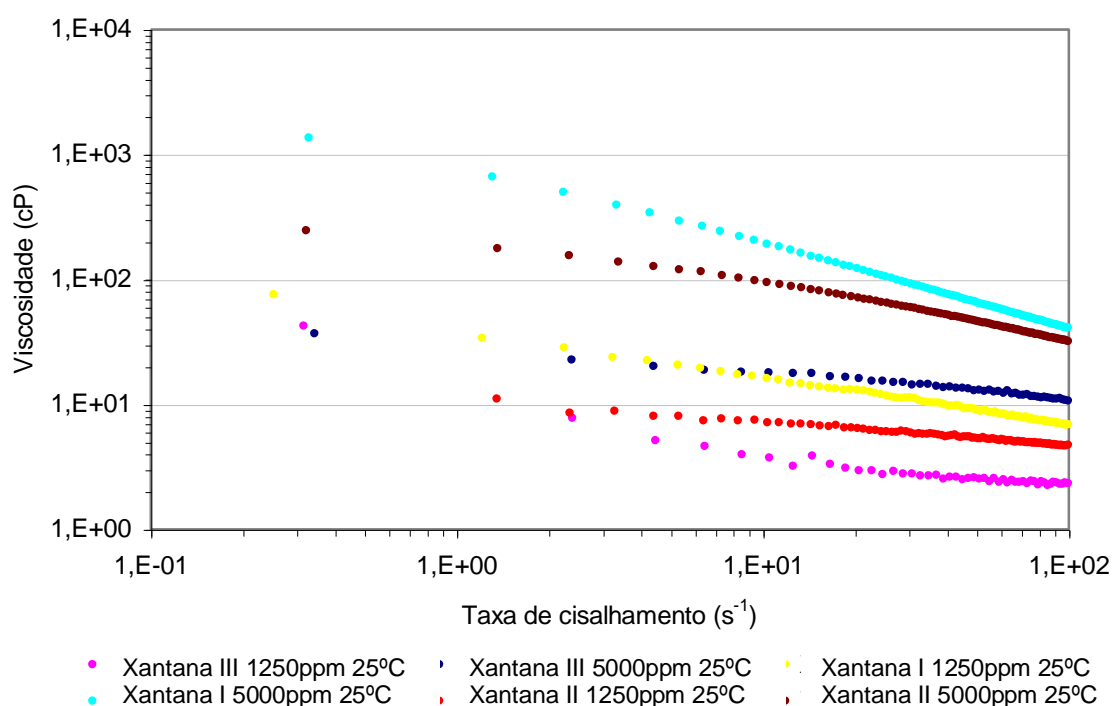


Figura 5.11: Perfil reológico das soluções de goma xantana para os bioprocessos realizados a 500 rpm de agitação.

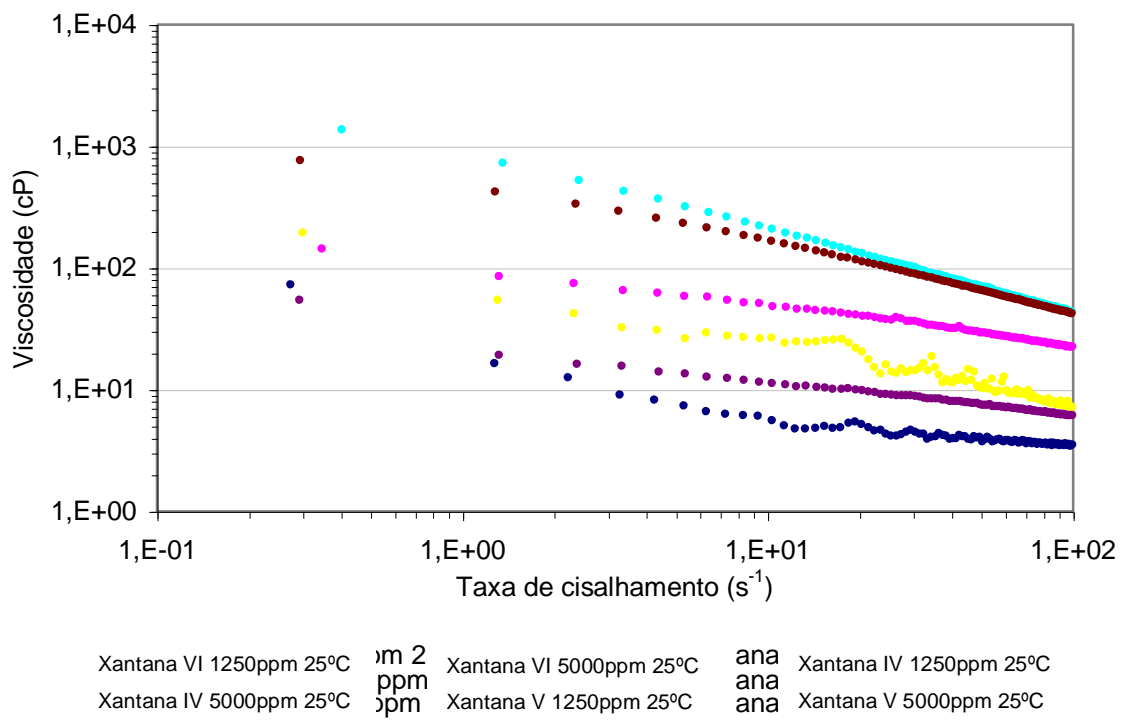


Figura 5.12: Perfil reológico das soluções de goma xantana para os bioprocessos realizados a 700 rpm de agitação.

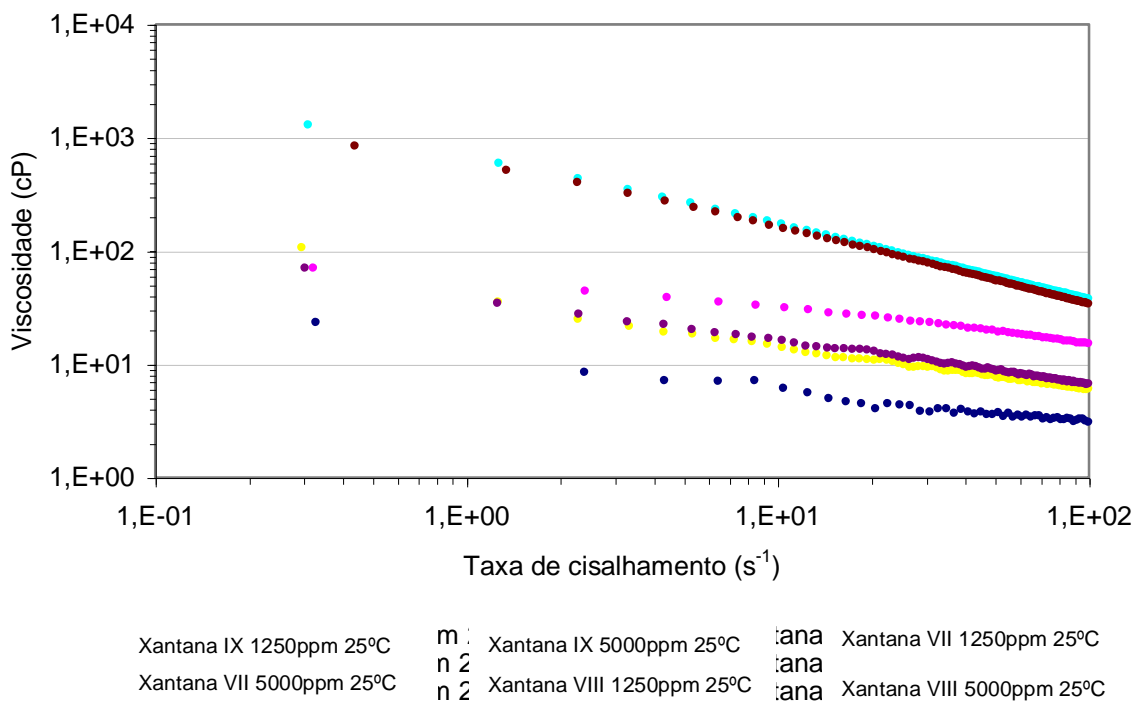


Figura 5.13: Perfil reológico das soluções de goma xantana para os bioprocessos realizados a 900 rpm de agitação.

Em todas as condições estudadas, a goma produzida apresentou comportamento não newtoniano (pseudoplástico), ou seja, a viscosidade variou em função da taxa de cisalhamento. Como esperado, o aumento da concentração de goma resultou em aumento de viscosidade.

A Figura 5.11 indica que as soluções de goma xantana do experimento Xantana I apresentaram maiores valores de viscosidade, seguido das soluções de Xantana II. Portanto, pode-se concluir que dentre as condições estudadas, a agitação de 500 rpm e a concentração de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  foram as mais favoráveis para obtenção de goma xantana com maior viscosidade. Note-se que estas condições não foram as mais adequadas para maximização do rendimento e produtividade do bprocesso.

A Figura 5.12 mostra que as soluções de goma xantana do experimento Xantana IV apresentaram maiores valores de viscosidade. E a Figura 5.13 indica que, entre os bioprocessos realizados a 900 rpm, as soluções obtidas com a goma xantana VII resultaram em maiores valores de viscosidade. Assim, pode-se definir a concentração de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  como a mais indicada para a produção de goma xantana com maior viscosidade a partir do meio empregado, e conduzindo o processo em níveis de agitação de 500 a 900 rpm.



## 6 CONCLUSÕES

- A condição 700 rpm e  $2,5\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  resultou em maiores valores de rendimento e produtividade para produção de goma xantana;
- O decréscimo do pH no decorrer dos bioprocessos ocasiona redução na síntese de goma; sendo que valores máximos rendimento e produtividade foram obtidos na faixa de pH entre 6 e 7, nas condições estudadas.
- A agitação máxima de 900 rpm propiciou o maior teor de oxigênio dissolvido no meio reacional ao longo do período total de produção da goma;
- Nas condições estudadas, a goma produzida apresentou comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade variou em função da taxa de cisalhamento.
- A concentração de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  de  $1,0\text{ g.L}^{-1}$  proporcionou goma xantana com maior viscosidade para os diferentes níveis de agitação.

## **7 SUGESTÃO**

Investigação do bioprocesso Xantana V para continuidade dos testes porque as condições operacionais deste experimento resultaram em maior rendimento e produtividade.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRETAS, R. E. S., D'AVILA M. A., 2000, *Reologia de Polímeros Fundidos*. Editora da UFSCar.
- CACIK, F., DONDO, G. R., MARQUÉS, D., 2001, "Optimal control of a batch bioreactor for the production of xanthan gum", *Computers and Chemical Engineering*, 25, pp. 409-418.
- CORREIA, D. Z., 2006, *Estudo de Misturas Poliméricas para Recuperação de Petróleo*. Tese de D. Sc., Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DIAZ, P. S., VENDRUSCOLO, C. T., VENDRUSCOLO, J. L. S., 2004, "Xanthan Rheological: a Review about the influence of Electrolytes on the Viscosity of Aqueous Solutions of Xanthan Gums. v. 25, n. 1.
- ESGALHADO, M. E., ROSEIRO, J. C., COLLAÇO, M. T. A., 1994, "Interactive Effects of pH and Temperature on Cell Growth and Polymer Production by *Xanthomonas campestris*. *Process Biochemistry*, v. 30, n. 7, pp. 667-671.
- GARCÍA-OCHOA, F. *et al.*, 2000, "Xanthan gum: production, recovery, and properties", *Biotechnology Advances*, n. 18, pp. 549-579.
- GARCÍA-OCHOA, F., GÓMES, E., 1997, "Mass transfer coefficient in stirred tank reactors for xanthan gum solutions", *Biochemical Engineering Journal*, pp. 1-10.
- HASSLER, R. A., DOFERTY, D. H., 1990, "Genetic engineering of polysaccharide structure: production of variants of xanthan gum in *Xanthomonas campestris*". *Biotech. Progress*, v. 6, pp. 182-187.
- JANSSON, P. E., KENNE, L., LINDBERG, B., 1975, "Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*". *Carbohydrate Res.*, v. 45, pp. 275-282.

- KENNEDY, J. F., BAKER, S. A. BRADSHAW, I. J., 1981. "The isolation of xantham gum from fermentations of *Xanthomonas campestris* by complexation with quaternary ammonium salts". *Carbohydrate Pol.*, v. 1, pp. 55-66.
- MANO, E. B., 1988, *Introdução a Polímeros*. 3 ed. São Paulo, Edgard Blücher.
- MARAINÉ, R. A., ROGOVIN, P., 1966, "Kinetics of the xanthan fermentation". *Biotechnol. Bioeng.* v. 15, pp. 225-237.
- MARZOCCA, M. P., HARDING, N. E., PETRONI, E. A., 1991, "Location and cloning of the ketal pyruvate transferase gene of *Xanthomonas campestris*". *J. Bacteriol.*, v. 23, pp. 7519-7524.
- MUNK, P., 1989. "Introduction to Macromolecular Science", *Structure of Macromolecules*. capítulo 1, New York, USA, John Wiley & Sons.
- LIMA, M. A. G. A., 1999. *Obtenção e Caracterização de Xantanas Produzidas por Diferentes Linhagens de Xanthomonas campestris pv. campestris*. Tese de D. Sc., Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PIMENTA, F. D., 2006. *Estudo de parâmetros de processo para produção de biopolímeros de rhizobium tropici*. Tese de D. Sc., Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PELCZAR, JR., M. J. *et al.*, 2005. *Microbiologia*. v. 2, 2 ed. São Paulo, Makron Books.
- TAGER, A., 1978, *Physical Chemistry of Polymers*. 2 ed. Moscow, Mir Publishers.
- SCHMIDELL, W., LIMA, U. A., AQUARONE, E., BORZANI, W., 2001, *Biotechnologia Industrial*, v. 2. São Paulo, Edgard Blücher.
- THOMAS, J. E., 2004, *Fundamentos de engenharia de petróleo* 2 ed. Rio de Janeiro, Interciência, PETROBRAS.
- VINAGRADOV, G. V. & MALKIN A. Ya, 1980, *Rheology of Polymer*, Moscou, Mir Publishers.

VOJNOV, A. A., ZORREGUIETA, A., DOW, J. M., 1998, "Evidence for a role for the gumB and gumC gene products in the formation of xantham from its pentasaccharide repeating unit by *Xanthomonas campestris*". *Microbiol.*, n. 144, pp. 1487-1493.

WALTON, A. G., BLACKWELL. J., 1973. *Biopolymers*. New York, Academic Press.

WHISTLER, R. L., BEMILLER, J. N., 1993, *Industrial gums*. 3 ed. San Diego, Academic Press.