



Impactos das Tecnologias na Engenharia Química 2

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Atena
Editora

Ano 2019

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Impactos das Tecnologias na Engenharia Química 2

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Natália Sandrini e Lorena Prestes

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

134 Impactos das tecnologias na engenharia química 2 [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Impactos das Tecnologias na Engenharia Química; v. 2)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web.

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-7247-236-4

DOI 10.22533/at.ed.364190304

1. Engenharia química – Pesquisa – Brasil. I. Voigt, Carmen Lúcia. II. Série.

CDD 660.76

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Empresas do segmento de alimentos e bebidas que adotam inovação e tecnologia em seus produtos, processos e serviços são reconhecidas e valorizadas pelo consumidor, conseqüentemente competitivas no mercado. A área industrial alimentícia é apenas uma das inúmeras opções que o engenheiro químico tem como campo de trabalho. Mas dentro desta, suas atribuições são variadas, formando um profissional capaz de atuar em múltiplas tarefas.

A necessidade de novas tecnologias na indústria de alimentos requer otimização dos processos de transformação e fabricação, desenvolvimento de novos produtos, avanço da biotecnologia, garantia no controle da qualidade dos produtos, análise econômica dos processos, além da garantia do controle ambiental dos rejeitos e efluentes industriais.

A inovação é fundamental para o desenvolvimento de qualquer empresa. No setor de alimentos não é diferente, e cada vez mais os consumidores desejam consumir novos produtos que consigam aliar sabor, nutrição, qualidade e segurança. Assim como uma destinação correta de resíduos e uso de subprodutos que favorecem consumidor e meio ambiente.

Neste segundo volume, apresentamos inovações tecnológicas na Engenharia Química no setor de alimentos e resíduos de alimentos com estudos estatísticos de controle e processos, modelagem matemática, estudo cinético, sínteses, caracterizações, avaliação de propriedades, rendimento e controle analítico.

A Indústria Alimentar está em evolução constante e a tecnologia desempenha um papel cada vez mais importante neste setor. Os avanços científicos e técnicos permitem hoje produzir alimentos e bebidas que se adaptam melhor à procura dos consumidores de uma forma segura, com processos produtivos mais sustentáveis e eficientes, cobrindo a procura dos mercados globais.

Convidamos você a conhecer os trabalhos expostos neste volume relacionados com alimentos, bebidas, resíduos de alimentos com utilização tecnológica de novos recursos para o produto ou processo.

Bons estudos.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
ESTUDO E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA ENCAPSULAÇÃO DE RESÍDUOS DO ABATE DE AVES	
Caroline Machado da Silva Marlei Roling Scariot Leonardo da Silva Arrieche	
DOI 10.22533/at.ed.3641903041	
CAPÍTULO 2	8
OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE VÍSCERAS DE FRANGO PARA OBTENÇÃO DE HIDROLISADOS PROTEICOS	
Tatiane Francini Knaul Schaline Winck Alberti Ana Maria Vélez	
DOI 10.22533/at.ed.3641903042	
CAPÍTULO 3	21
ESTUDO ESTATÍSTICO DO TEOR DE LIGNINA OXIDADA PARA O BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR APÓS O PRÉ-TRATAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ALCALINO	
Anna Alves da Silva Vieira Isabelle Cunha Valim Vinnicius Ferraço Brant Alex Queiroz de Souza Ana Rosa Fonseca de Aguiar Martins Cecília Vilani Brunno Ferreira dos Santos	
DOI 10.22533/at.ed.3641903043	
CAPÍTULO 4	26
IMPLANTAÇÃO DO CONTROLE ESTATÍSTICO NO PROCESSO DE CALEAÇÃO DA FABRICAÇÃO DE AÇÚCAR	
Lorena Marcele de Faria Leite Euclides Antônio Pereira de Lima Ana Cláudia Chesca Flávia Alice Borges Soares Ribeiro	
DOI 10.22533/at.ed.3641903044	
CAPÍTULO 5	31
CONTROLE ANALÍTICO PARA FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA EM INDÚSTRIA CANAVIEIRA	
Douglas Ramos Alves Amanda Martins Aguiar Ana Paula Silva Capuci	
DOI 10.22533/at.ed.3641903045	

CAPÍTULO 6	43
UTILIZAÇÃO DE ALGORITMOS GENÉTICOS PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESLIGNIZAÇÃO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	
Isabelle Cunha Valim	
Anna Alves da Silva Vieira	
Vinnicius Ferraço Brant	
Alex Queiroz de Souza	
Ana Rosa Fonseca de Aguiar Martins	
Cecília Vilani	
Brunno Ferreira dos Santos	
DOI 10.22533/at.ed.3641903046	
CAPÍTULO 7	49
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE METILCELULOSE A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA	
Luís Fernando Figueiredo Faria	
Cláudia dos Santos Salim	
Luís Gustavo Ferroni Pereira	
Elisângela de Jesus Cândido Moraes	
DOI 10.22533/at.ed.3641903047	
CAPÍTULO 8	56
ESTUDO CINÉTICO DA PRODUÇÃO DE HIDROMEL PELAS CEPAS <i>Saccharomyces cerevisiae</i> Lalvin 71b 1122 e <i>Saccharomyces bayanus</i> RED STAR PREMIER BLANK	
Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato	
Lucas Gois Brandão	
Victor Hoffmann Barroso	
DOI 10.22533/at.ed.3641903048	
CAPÍTULO 9	73
FILTRAÇÃO APLICADA AO PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DA VINHAÇA	
Fernando Oliveira de Queiroz	
Jéssica Oliveira Alves	
Marcelo Bacci da Silva	
DOI 10.22533/at.ed.3641903049	
CAPÍTULO 10	95
CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO, EM ESCALA INDUSTRIAL, DO LICOR NEGRO GERADO PELA ETAPA DE DESLIGNIFICAÇÃO DO ALGODÃO	
Lucrécio Fábio dos Santos	
Flávio Teixeira da Silva	
Teresa Cristina Brasil de Paiva	
DOI 10.22533/at.ed.36419030410	
CAPÍTULO 11	111
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> FED-BATCH FERMENTATION AND ARTIFICIAL INTELLIGENCE METHOD FOR ADJUSTING MODEL PARAMETERS TO EXPERIMENTAL DATA	
Marco César Prado Soares	
Gabriel Fernandes Luz	
Aline Carvalho da Costa	
Matheus Kauê Gomes	
Beatriz Ferreira Mendes	
Lucimara Gaziola de la Torre	
Eric Fujiwara	
DOI 10.22533/at.ed.36419030411	

CAPÍTULO 12 118

EXPERIMENTAL DESIGN FOR OPTIMAL PRODUCTION OF ALKALINE PHOSPHATASE UNDER LIQUID FERMENTATION WITH *Aspergillus* sp

Juliane Medeiros De Marco
Jennifer Salgado da Fonseca
Ricardo Lima Serudo

DOI 10.22533/at.ed.36419030412

CAPÍTULO 13 123

ESTUDO DO MODELO DE NÚCLEO DE RETRAÇÃO NA EXTRAÇÃO DE CAFEÍNA COM CO₂ SUPERCRÍTICO

Matheus Manhães Vieira da Silva
João Vítor Melo Amaral
Carlos Minoru Nascimento Yoshioka
Ana Beatriz Neves Brito

DOI 10.22533/at.ed.36419030413

CAPÍTULO 14 128

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE α -TOCOFEROL EM MISTURAS DE ETANOL+ÁGUA

Iago Henrique Nascimento de Moraes
Ricardo Amâncio Malagoni

DOI 10.22533/at.ed.36419030414

CAPÍTULO 15 136

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE PERPÉTUA-ROXA (*Centratherum punctatum* Cass.) OBTIDO POR HIDRODESTILAÇÃO

Rafael Henrique Holanda Pinto
Maria Caroline Ferreira Rodrigues
Wanessa Almeida da Costa
Renato Macedo Cordeiro
Eloisa Helena de Aguiar Andrade
Raul Nunes de Carvalho Junior

DOI 10.22533/at.ed.36419030415

CAPÍTULO 16 143

MODELAGEM MATEMÁTICA DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE *Bidens Pilosa* L. USANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO

Ramon Gredilha Paschoal
Marianne Lima Higinio
Marisa Fernandes Mendes

DOI 10.22533/at.ed.36419030416

CAPÍTULO 17 161

RENDIMENTO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Piper divaricatum* EM FUNÇÃO DA GRANULOMETRIA E MÉTODO DE EXTRAÇÃO

Erick Monteiro de Sousa
Tainá Oliveira dos Anjos
Rafaela Oliveira Pinheiro
Márcia Moraes Cascaes
Lidiane Diniz do Nascimento
Eloisa Helena de Aguiar Andrade

DOI 10.22533/at.ed.36419030417

CAPÍTULO 18 167

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E TEMPERATURA PARA OBTENÇÃO DO EXTRATO DE *Mentha spicata* L. UTILIZANDO EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Tháiris Karoline Silva Laurentino
Thuany Naiara Silva Laurentino
Ariovaldo Bolzan

DOI 10.22533/at.ed.36419030418

CAPÍTULO 19 172

ESTUDO REOLÓGICO DA POLPA DE JUÇARA (*Euterpe edulis* Mart) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E TEOR DE SÓLIDOS SOLÚVES

Italo Iury de Souza Guida
Harvey Alexander Villa Vélez
Audirene Amorim Santana
Romildo Martins Sampaio

DOI 10.22533/at.ed.36419030419

CAPÍTULO 20 179

OBTENÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DA POLPA DE ABACAXI ATRAVÉS DE EQUAÇÕES MATEMÁTICAS

Relyson Gabriel Medeiros de Oliveira
Williane Moraes de Souza
João Carlos Soares de Melo
Carlos Helaídio Chaves Costa
Adair Divino da Silva Badaró

DOI 10.22533/at.ed.36419030420

CAPÍTULO 21 186

CINÉTICA DE SECAGEM E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA POLPA DO FRUTO DE *Eugenia patrisii* Vahl. (MYRTACEAE)

Erick Monteiro de Sousa
Tainá Oliveira dos Anjos
Lidiane Diniz do Nascimento
Eloisa Helena de Aguiar Andrade
Cristiane Maria Leal Costa
Lênio José Guerreiro de Faria

DOI 10.22533/at.ed.36419030421

CAPÍTULO 22 192

MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DE SECAGEM DE TOMATES TIPO CEREJA E UVA POR MODELOS SEMITEÓRICOS E EMPÍRICOS

Heitor Otacílio Nogueira Altino
Renata Nepomuceno da Cunha

DOI 10.22533/at.ed.36419030422

CAPÍTULO 23 207

SECAGEM DO EXTRATO DA CASCA DE BERINJELA EM SPRAY DRYER COM ADIÇÃO DE ADJUVANTES

Raissa Henrique Silva
Erica Cortez de Lima
Suziani Cristina de Medeiros Dantas
Thayse Naianne Pires Dantas
Maria de Fátima Dantas de Medeiros

DOI 10.22533/at.ed.36419030423

CAPÍTULO 24 214

CINÉTICA DE SECAGEM DO MESOCARPO DE BACURI

Layrton José Souza Da Silva
Dennys Correia Da Silva
Ilmar Alves Lopes
Harvey Alexander Villa Vélez
Audirene Amorim Santana

DOI 10.22533/at.ed.36419030424

CAPÍTULO 25 219

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS NO ESTUDO DA SECAGEM E ORIENTAÇÃO DA MATRIZ DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E ACETATO DE AMIDO PELO MÉTODO *TAPE-CASTING*

Ana Luiza Borges Guimarães
João Borges Laurindo
Vivian Consuelo Reolon Schmidt

DOI 10.22533/at.ed.36419030425

CAPÍTULO 26 232

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE MALTODEXTRINA NO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO DE MANGABA

Antonio Jackson Ribeiro Barroso
Francisco De Assis Cardoso Almeida
João Paulo De Lima Ferreira
Luzia Márcia De Melo Silva
Deise Souza De Castro
Joselito Sousa Moraes
Micheline Maria Da Silva Ribeiro

DOI 10.22533/at.ed.36419030426

CAPÍTULO 27 237

OXIDAÇÃO DE DIFERENTES AÇÚCARES UTILIZANDO CATALISADOR DE PdPtBi/C

Fabiana dos Santos Lima
João Guilherme Rocha Poço

DOI 10.22533/at.ed.36419030427

CAPÍTULO 28 250

PROSPECÇÃO DE FUNGOS FILAMENTOSOS DO BIOMA CAATINGA COM POTENCIALIDADE PARA PRODUÇÃO DE QUITINASE

José Renato Guimarães
Kaíque Souza Gonçalves Cordeiro Oliveira
Eudocia Carla Oliveira de Araújo
Maria Lúcia da Silva Cordeiro
Isabella da Rocha Silva
Ranoel José de Sousa Gonçalves

DOI 10.22533/at.ed.36419030428

CAPÍTULO 29 257

PROJETO CONCEITUAL E ANÁLISE ECONÔMICA PRELIMINAR DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DO AROMA DO SUCO DE ABACAXI

Bárbara Carlos Bassane

Marianna Rangel Antunes

Cecília Vilani

Roberto Bentes de Carvalho

DOI 10.22533/at.ed.36419030429

CAPÍTULO 30 274

EFEITOS DO TAMANHO DOS GRÂNULOS, DO REVESTIMENTO E DO TIPO DE FERTILIZANTE NA LIBERAÇÃO DE AMÔNIA EM FERTILIZANTES NITROGENADOS

Pedro Queiroz Takahashi

Gabriel Costa de Paiva

Marcelo Andrade de Godoy

José Mauro de Almeida

Deusanilde de Jesus Silva

DOI 10.22533/at.ed.36419030430

SOBRE A ORGANIZADORA..... 279

ESTUDO E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA ENCAPSULAÇÃO DE RESÍDUOS DO ABATE DE AVES

Caroline Machado da Silva

Universidade Federal da Integração Latino-Americana

Foz do Iguaçu - Paraná

Marlei Roling Scariot

Universidade Federal da Integração Latino-Americana

Foz do Iguaçu - Paraná

Leonardo da Silva Arrieche

Universidade Federal da Integração Latino-Americana

Foz do Iguaçu - Paraná

RESUMO: Buscando a aplicação de resíduos do abate de frangos na indústria de cosméticos, a encapsulação da albumina foi estudada, utilizando as técnicas de aspersão e extrusão. Foi utilizado um planejamento composto central 2^2 , com a concentração de gel e a porcentagem de albumina como variáveis. O diâmetro médio de Sauter foi utilizado como resposta e calculado através do ajuste do modelo RRB à distribuição granulométrica. O uso do alginato de sódio como gel e a técnica de extrusão se mostraram promissoras, formando materiais com diâmetros menores que 0,25 mm, utilizando entre 0,5 e 1% de alginato. Além disso, a porcentagem de albumina não teve influência direta nos tamanhos das partículas.

PALAVRAS-CHAVE: encapsulação de

proteínas, resíduos industriais e planejamento experimental.

ABSTRACT: Aiming the application of chicken slaughter on the cosmetic's industry, albumin's encapsulation was studied, using aspersion and extrusion techniques. A central composite design 2^2 was utilized, with the gel's concentration and percentage of albumin as variables. Sauter's mean diameter was used as answer and calculated through fitting of the RRB model to the particle-size distribution. The use of sodium alginate as gel and the extrusion technique proved to be promising, producing materials with diameters smaller than 0,25 mm, utilizing between 0,5 and 1% of alginate. Besides, albumin's percentage did not have direct influence on the size of the particles.

KEYWORDS: protein encapsulation, industrial residues and experimental design.

1 | INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores países exportadores de carne global. A cada onze quilos de carne de aves exportada no mundo, aproximadamente quatro são provenientes do Brasil, sendo o segundo maior produtor mundial de frango, atrás apenas dos EUA (GOMES, 2016). O abate de aves gera resíduos: sangue,

penas, vísceras, gordura, entre outros. Esses resíduos devem ser minimizados por meio de práticas que apresentem vantagens econômicas. Esse trabalho enfoca a aplicação do sangue de aves, em específico, seu soro (plasma sanguíneo sem fibrinogênio). O plasma de aves apresenta em sua composição seca, aproximadamente, 88% de proteínas (albumina e globulina) (SORAPUKDEE; NARUNATSOPANON, 2017). Essas apresentam alto valor industrial, por exemplo, a albumina é utilizada para formação de emulsões, gelatinas e espumas (SORAPUKDEE; NARUNATSOPANON, 2017) – todas aplicações da indústria de cosméticos.

Desde 1960, a albumina vem sendo utilizada em produtos antirrugas e contra inchaço nos olhos, sendo extraída normalmente de ovos, ovários e, alguns casos, placenta (HELENE CURTIS INDUSTRIES, 2017). O uso da albumina retirada do soro de sangue de aves é uma alternativa interessante, devido a facilidade de extração. Uma desvantagem dessa fonte é que a mesma é vulnerável a ataques bacterianos e fúngicos. Nesse contexto, é pertinente a encapsulação da albumina.

A encapsulação é uma técnica que envolve um material polimérico atuando como filme protetor de um agente ativo, evitando sua exposição e cuja membrana se desfaz sob algum estímulo específico (FIB, 2013). Os materiais encapsulados têm: liberação controlada dos agentes ativos, melhoria em sua performance e aparência, novas aplicações criadas, reatividade do material com o ambiente reduzida, velocidade de evaporação diminuída, diluição homogênea e aumento de vida de prateleira (FIB, 2013).

Nesse trabalho, foi estudada a encapsulação da albumina em gel por técnicas de aspersão (borrifador e aerógrafo) e extrusão (seringa) visando a melhor formulação para aplicações futuras e embasar o estudo da redução dos diâmetros das cápsulas a nível micrométrico.

2 | METODOLOGIA

Os seguintes equipamentos e reagentes foram utilizados: chapa de aquecimento, peneira, borrifador, compressor, aerógrafo (0,2 mm), seringa de 5 mL, agulha de calibre 30G (0,3x13 mm), cloreto de cálcio, alginato de sódio, ágar gel e solução modelo de soro (mistura de 3% de albumina em água).

O procedimento consistiu em solubilizar o gel (ágar, quando utilizado o borrifador e alginato, com o aerógrafo e a seringa) em água e solução modelo de soro, com leve agitação e aquecimento. Em seguida, se adicionou a solução no borrifador, no aerógrafo ou seringa (GALDINO et al., 2016). Depois, a solução foi borrifada ou gotejada sob um banho de água com 5% de CaCl_2 . As gotas gelificadas eram formadas instantaneamente, e em seguida, foram peneiradas e armazenadas. A concentração de alginato e a porcentagem de albumina foram definidas com um planejamento composto central 2^2 , utilizando de 0,50 a 1,71 g de gel por 50 g de solução e de 15,30

e 100% de porcentagem mássica de solução modelo de soro na fase aquosa.

Os resultados obtidos por extrusão (seringa) foram analisados por análise de imagens das cápsulas, com o uso do programa *ImageJ*[®]. Pela distribuição dos diâmetros, se determinou o diâmetro médio de Sauter, por meio do ajuste RRB (encontrado na equação 1) às distribuições granulométricas, conforme a equação 2.

$$X_i = 1 - \exp\left\{-\left[\frac{D_i}{D'}\right]^n\right\}, \quad (1)$$

$$d_{Sauter} = \frac{D'}{\Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right)}, \quad (2)$$

onde X_i é a frequência acumulada de diâmetros, D_i os diâmetros médios calculados pelo *software* e D' e n são parâmetros que são obtidos com o ajuste.

Em seguida, esse resultado foi utilizado como resposta do planejamento experimental, obtendo-se um modelo quadrático que explicava as interações entre as variáveis e a resposta, com testes estatísticos (coeficiente de regressão, teste t e valor p) para comprovar sua plausibilidade.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de aspersão com borrifador teve êxito na formação de bolhas (resultados expostos na Figura 1a), porém o ágar gel solidificava a temperatura ambiente, tornando-o inaceitável para aplicações, pois seria necessário que a solução se mantivesse quente durante a encapsulação. Além disso, o borrifador produziria gotas com grande diâmetro – encontradas na Figura 1b.

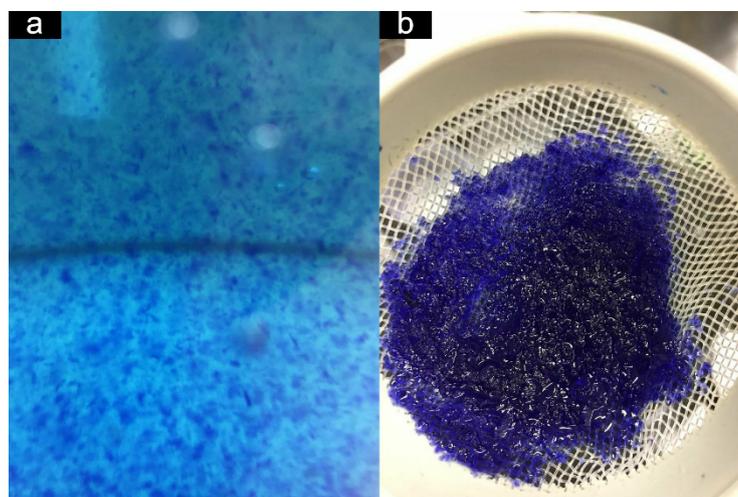


Figura 1 – Resultados referentes a aspersão com borrifador.

Com o objetivo de diminuir o tamanho das partículas, foi utilizada a técnica de

aspersão com o uso de um aerógrafo e um novo gel, o alginato de sódio. Esse método se mostrou efetivo na formação de gotas menores, porém o aerógrafo necessita de soluções extremamente diluídas para seu funcionamento ideal. Como, a incorporação do soro, em maior quantidade possível, é um dos objetivos desse trabalho, a técnica não foi considerada adequada.

Logo, se utilizou a técnica de extrusão com seringa, com base nos trabalhos de GALDINO et al. (2016), que apesar de gerar partículas com tamanhos maiores (Figura 2b), se mostrou adequada para formação de cápsulas de gel, de forma simples. As soluções finais se encontram na Figura 2a, onde a variação das cores é explicada pela porcentagem de albumina da solução.

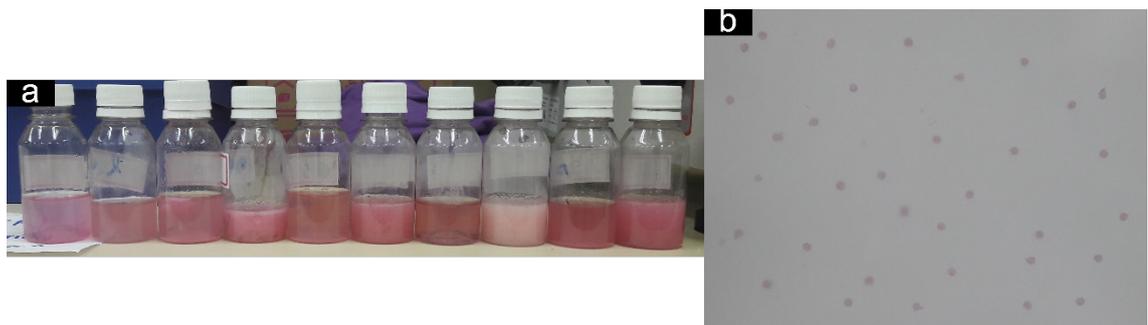


Figura 2 - Resultados referentes a técnica de extrusão.

As cápsulas obtidas passaram por análise de imagens e posterior determinação do diâmetro de Sauter, a partir do ajuste do modelo RRB (equação 1) nas distribuições granulométricas das amostras. Um resultado típico do procedimento (amostra com 1,0% de gel) pode ser observado na Figura 3, com seu ajuste ao modelo RRB observado na equação 3:

$$X_i = 1 - \exp\left\{-\left[\frac{D_i}{0,23 \pm 10,9 \times 10^{-4} \text{mm}}\right]^{4,70 \pm 0,15}\right\} \quad (3)$$

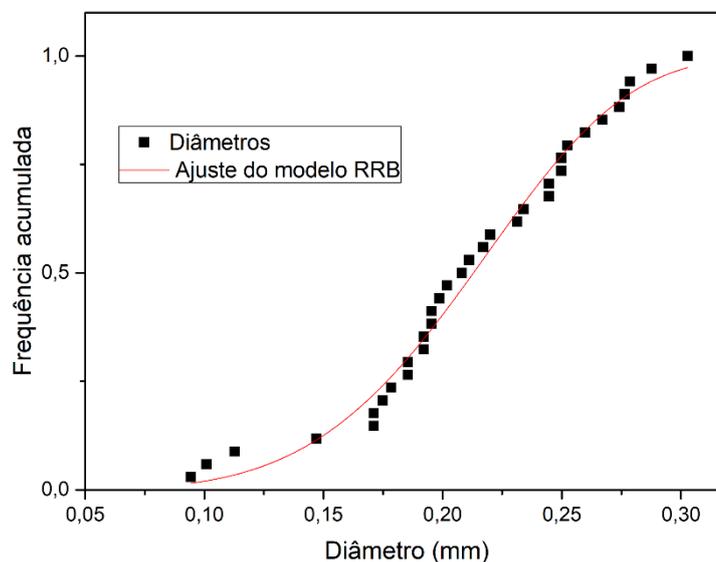


Figura 3 – Resultado típico de distribuição granulométrica.

Todas as distribuições granulométricas obtiveram $R^2 > 0,93$ e parâmetros com erros de valores baixos. Os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 1.

Amostra	[Gel] (g/50 g de solução)	% Albumina (fase aquosa)	Diâmetro de Sauter (mm)
1	-1	-1	0,1953
2	1	-1	0,2808
3	-1	1	0,2612
4	1	1	0,2303
5	-1,41	0	0,2120
6	1,41	0	0,2836
7	0	-1,41	0,2464
8	0	1,41	0,2345
9	0	0	0,2844
10	0	0	0,2929

Tabela 1 – Diâmetros de Sauter calculados em cada amostra.

Pode-se notar na Tabela 1 que os menores diâmetros, 0,19 e 0,21 mm, ocorreram com baixas quantidades de alginato, com 0,5g/50 g de solução e 0,29g/50g de solução, respectivamente. Esses dados sugerem que concentrações entre 0,5 e 1% de alginato resultam em diâmetros menores de partículas. Com a utilização de planilhas eletrônicas (TEÓFILO; FERREIRA, 2006) foram obtidos os parâmetros do modelo quadrático que explicam os efeitos entre as variáveis e as respostas, expostos na Tabela 2.

Efeito	Coefficiente	t-valor	p-valor
Média	0,2887±0,0042 (mm)	68,46	0,0093
Principal da [gel]	0,0195±0,0021 (mm.(g/g) ⁻¹)	9,23	0,0687
Principal da % albumina	-0,0002±0,0021 (mm)	0,07	0,9539
Quadrático da [gel]	-0,0211±0,0028 (mm.(g/g) ⁻²)	7,52	0,0841
Quadrático da % albumina	-0,0248±0,0028 (mm)	8,84	0,0717
Interação entre [gel] e % albumina	-0,0291±0,0030 (mm.(g/g) ⁻¹)	9,76	0,0650

Tabela 2 – Parâmetros do modelo quadrático.

Ao analisar a Tabela 2, se percebe que, com exceção da porcentagem de proteína, os efeitos entre as variáveis e o diâmetro de Sauter foram todos significativos no intervalo de confiança de 90% - a escolha desse intervalo foi feita pois o número de cápsulas em cada amostragem era pequeno. Esse resultado indica que a incorporação de soro pode ser feita, sem influência direta no tamanho da cápsula. Além disso, o

modelo quadrático obtido pelo planejamento foi estatisticamente significativo, com um R^2 de 0,956 com baixos valores de resíduos. Esse modelo se encontra na equação 4:

$$y = 0,2887 + 0,0195x_1 - 0,0211x_1^2 - 0,0248x_2^2 - 0,0291x_1x_2, \quad (4)$$

onde y é a resposta (diâmetro de Sauter), x_1 é a concentração de gel e x_2 é a porcentagem de albumina. Com o modelo da equação 4, pode ser feita a superfície de resposta, observada na Figura 4.

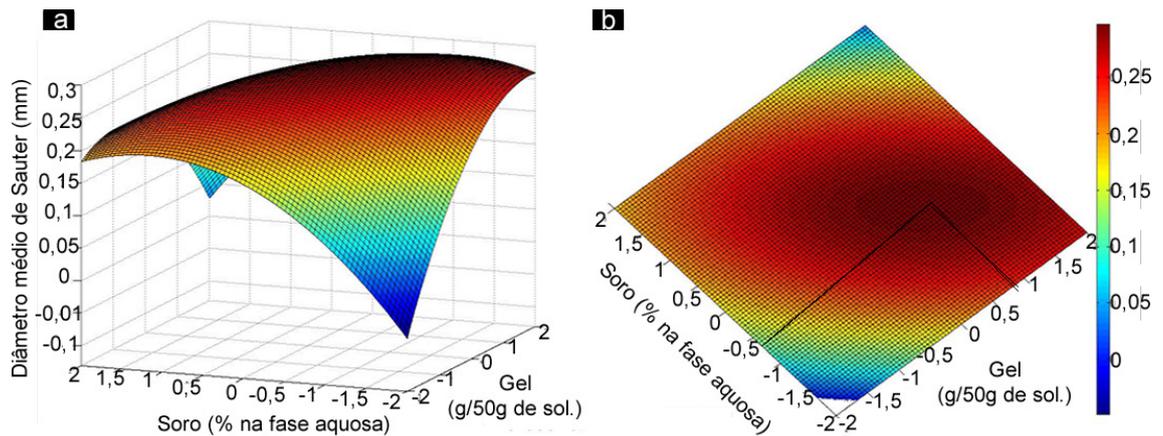


Figura 4 – Superfície de resposta (a) e sua forma planificada com escala de cores (b).

Na Figura 4, nota-se que os menores diâmetros podem ser encontrados em pontos com baixas quantidades de alginato ou em pontos com alta concentração de alginato e porcentagem de albumina – esse último fato sendo explicado pelo efeito da interação entre alginato e soro. No geral, os pontos que possuem maior quantidade de alginato resultam em maiores diâmetros, com mínima influência da quantidade de solução modelo de soro.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora as três técnicas tenham sido efetivas na formação de cápsulas, a técnica de extrusão foi a mais interessante para o trabalho, com o uso do alginato de sódio como membrana. Embora, não seja produzida partícula em escala micrométrica, a extrusão permitiu embasar valores ótimos de concentração de gel – entre 0,5 e 1% de alginato em 50g de solução – objetivando diâmetros menores, dentro da faixa experimental de 0,58 e 3,42% de gel. Além disso, com o planejamento experimental foi possível notar que a incorporação de proteína pode ser feita, sem influenciar diretamente no tamanho das cápsulas, já que o parâmetro não foi significativo. O modelo quadrático obtido pelo planejamento teve um R^2 de 0,956, sendo estatisticamente significativo, podendo ser utilizado para a construção de uma superfície de resposta.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao grupo de pesquisa ILAEQ (Integração Latino-Americana em Engenharia Química) e aos técnicos de laboratório Paula e Luciano.

REFERÊNCIAS

FIB. A microencapsulação a serviço da indústria alimentícia. **Revista Food Ingredients Brasil**, p. 30–36, 2013.

GALDINO, V. S.; SOUZA, E. F.; TONON, R. V. ENCAPSULAÇÃO DE LIPASES OBTIDAS POR *Aspergillus Niger* EM GÉIS DE ALGINATO DE SÓDIO. XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. **Anais...**, 2016.

GOMES, M. **A indústria do frango no brasil**. São Paulo, 2016.

HELENE CURTIS INDUSTRIES. Albumin Wrinkle Smoothers. **Cosmetics and Skin**, p. 1–7, 2017.

SORAPUKDEE, S.; NARUNATSOPANON, S. Comparative Study on Compositions and Functional Properties of Porcine, Chicken and Duck Blood. **Korean Journal for Food Science of Animal Resources**, v. 37, n. 2, p. 228–241, 2017.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE VÍSCERAS DE FRANGO PARA OBTENÇÃO DE HIDROLISADOS PROTEICOS

Tatiane Francini Knaul

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
acadêmica do curso de Engenharia de
Bioprocessos e Biotecnologia, Campus Toledo –
PR

Schaline Winck Alberti

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
acadêmica do curso de Engenharia de
Bioprocessos e Biotecnologia, Campus Toledo –
PR

Ana Maria Vélez

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
docente do curso de Engenharia de Bioprocessos
e Biotecnologia, Campus Toledo – PR

RESUMO: A adição de enzimas para hidrolisar as proteínas das vísceras do frango é um processo que consegue modificar as propriedades físico-químicas, funcionais e sensoriais das proteínas iniciais sem prejudicar o seu valor nutritivo. Com base neste conceito realizou-se o processo de hidrólise enzimática de vísceras de frango a fim de obter-se um caldo rico em nutrientes sendo este componente essencial para uma boa nutrição animal. A hidrólise de óleos e gorduras é um processo que permite a obtenção de ácidos graxos com alto valor energético. A determinação da lipase presente na mistura enzimática foi realizada utilizando-se eletroforese em gel de dodecil sulfato de sódio-poliacrilamida (SDS-PAGE)

e encontrou lipases com um peso molecular de aproximadamente 34 kDa. Durante o procedimento variou-se quatro parâmetros fundamentais para a atividade enzimática da lipase sendo estes: tempo 1, 3, 5 e 7 minutos, temperatura entre 27°C, 37°C e 47°C, pH 6, 7 e 8, e razão enzima substrato 5, 10 e 15 mg/mL para encontrar os melhores parâmetros que satisfazem a atividade enzimática, os quais foram 1 min, 37 °C, pH 7, razão enzima/substrato 5 mg/mL obtendo 9,8 U/mg, como variável resposta. Também foi comparado o grau de proteína bruta e da proteína hidrolisada obtendo respectivamente 39,9% e 26,8%, determinando assim o grau de hidrólise de 67,2%.

PALAVRAS-CHAVE: hidrólise enzimática, resíduo industrial, mistura enzimática, nutrição animal.

ABSTRACT: The addition of enzymes to hydrolyze proteins of the chicken gut is a process that can modify the physical-chemical, functional and sensorial properties of the initial proteins without impairing their nutritive value. Based on this concept the enzymatic hydrolysis process of chicken viscera was carried out in order to obtain a broth rich in nutrients being this essential component for good animal nutrition. The hydrolysis of oils and fats is a process that allows the production of fatty acids with high

energy value. The lipase present in the enzyme mixture was determined using sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE) and found lipases with a molecular weight of approximately 34 kDa. During the procedure four fundamental parameters for the enzymatic activity of lipase were varied: time 1, 3, 5 and 7 minutes, temperature between 27 ° C, 37 ° C and 47 ° C, pH 6, 7 and 8 , and enzyme substrate ratio 5, 10 and 15 mg / mL to find the best parameters that satisfy the enzymatic activity, which were 1 min, 37 ° C, pH 7, enzyme / substrate ratio 5 mg / mL, obtaining 9.8 U / mg as response variable. The degree of crude protein and hydrolyzed protein was also obtained, obtaining respectively 39.9% and 26.8%, thus determining the degree of hydrolysis of 67.2%.

KEYWORDS: enzymatic hydrolysis, industrial residue, enzymatic mixture, animal nutrition.

1 | INTRODUÇÃO

A avicultura é umas das atividades que vem se destacando nos últimos anos. O seu crescimento é decorrente dos avanços tecnológicos nas áreas de melhoramento genético, nutrição animal, manejo que possibilita maior conversão do substrato no produto de interesse. As empresas avícolas vêm crescendo gradativamente particularmente no Brasil que em 2016 manteve a posição de maior exportador mundial e segundo maior produtor de carne de frango, ficando atrás somente dos Estados Unidos (ABPA, 2017, P.15).

A criação, nutrição e seleção dos frangos são fundamentais para a obtenção de uma produção eficiente na indústria aviária. A produção dos ovos e a carne de frango, requer de altas quantidades de energia, fontes de proteína, suplementos alimentícios e um ambiente apropriado para a criação (BORDA-MOLINA et al., 2018).

Porém, com o desenvolvimento industrial, muitos resíduos estão sendo gerados tais como vísceras, penas, ossos que podem ser consideráveis agravantes biológicos, sendo capazes de desenvolver patologias que possam ser prejudiciais ao ecossistema (LASEKAN et al, 2013). Muitos destes resíduos estão sendo utilizados para diversos tipos de pesquisas como o reaproveitamento das penas para produção de biofilmes (GARRIDO et al, 2017), produção de hidrolisados de proteínas das penas a partir do pré-tratamento térmico da hidrolise enzimática (CHEONG et al, 2018), extração de proteínas do fígado de frango a partir de tratamento ácido-alcalino (GUOYUAN et al, 2016), purificação de proteínas do peito de frango e análises da atividade antioxidante (SUN et al, 2012).

As vísceras de frango estão sendo estudadas para a identificação da microbiota bacteriana que está relacionada com o metabolismo energético (TOROK et al, 2008); o trato gastrointestinal e seu microbioma (BORDA-MOLINA et al, 2018; CHOI et al, 2015), ensaios de digestibilidade de proteínas in vitro imitando o trato digestivo do

frango (Bryan et al, 2018), hidrólise enzimática da fumonisina no trato gastrointestinal dos frangos de engorde (GRENIER et al, 2017).

O aproveitamento das vísceras de frango para obtenção de ração animal é um fator importante do ponto de vista econômico, ambiental, tecnológico e nutricional uma vez que esses despojos avícolas podem ser fontes proteicas de origem animal, contendo altas concentrações de vitaminas e sais minerais diminuindo assim os custos com seu tratamento (BRANDELLI et al, 2015).

Considerando que a alimentação representa a maior parte dos custos de produção no desenvolvimento das aves busca-se então técnicas que possam converter esses resíduos avícolas em suplementos alimentares de qualidade garantido assim maior rendimento na nutrição dos animais (BORDA-MOLINA et al, 2018).

No método tradicional os subprodutos avícolas são submetidos a alta temperatura para diminuir o alto teor de patógenos existentes, porém, segundo Nascimento (2000), vários são os fatores que influenciam na qualidade da ração dentro deles pode-se destacar a concentração de gordura, rancidez, índice de peróxido, composição físico-química, concentração de proteínas, entre outros. Ainda ressalta que apesar de ser um método utilizado por muitas empresas um aspecto negativo do processamento térmico é a degradação dos aminoácidos termolábeis, diminuindo a qualidade da ração.

A ração de vísceras é composta principalmente pelo aparelho digestivo das aves abatidas e esta não deve conter penas. Em muitos casos são agrupadas juntamente com farinha de penas ou com o sangue (SAMS, 2001). Porém, quando é devidamente preparada e acrescentada com antioxidante torna-se um produto de valor nutricional elevado sendo utilizado para ração de aves de corte (NASCIMENTO, 2000).

Outro método utilizado é a hidrólise enzimática. Os avanços na tecnologia enzimática oferecem uma considerável oportunidade de desenvolvimento de consumo a um baixo custo, possibilitando a bioconversão dos resíduos em produtos de alto valor agregado (DARAH et al, 2013). O processamento enzimático pode ser empregado para o reciclo dos resíduos ricos em proteínas, ocasionando outros produtos de valor agregado e conseqüentemente evitando o desperdício e o desgaste do meio ambiente (DAROIT et al, 2009).

O processo de hidrólise proteica consiste na clivagem enzimática das moléculas de proteínas em pequenos peptídeos de tamanhos diversos e, eventualmente, em aminoácidos. Este método permite que os aminoácidos termosensíveis possam estar presentes na solução sendo possível convertê-los em ingredientes funcionais. Alguns fatores como concentração da enzima/substrato, pH e temperatura são parâmetros que influenciam diretamente na cinética de hidrólise enzimática (KUROZAWA, 2008).

Neste estudo, utilizou-se um mix enzimático e realizou-se uma análise para determinar as melhores condições da enzima, variou-se temperatura, pH e razão enzima substrato. Determinou-se também o grau de hidrólise, a atividade enzimática, proteína hidrolisada e proteína bruta para conseguir determinar os melhores parâmetros operacionais para a produção de hidrolisados de vísceras a partir de enzimas.

2 | METODOLOGIA

2.1 Determinação da lipase presente no mix enzimático (SDS-PAGE)

Segundo a metodologia de Sperotto, 2014, fez-se 45 mL de gel de corrida 9% com a seguinte composição: 14,64 mL de acrilamida/Bisacrilamida 30%; 18,48 mL de água destilada; 11,25 mL de 1,5 M Tris-HCl pH 8,8; 450 uL de SDS 10%; 22,5 uL de Temed e 225 uL de PSA 10%. Posteriormente preparou-se 15 mL do gel de empilhamento com a seguinte composição: 1,98 mL de de acrilamida/Bisacrilamida 30%; 3,78 mL de 0,5 M Tris-HCl pH 6,8; 150 uL SDS 10%; 9 mL de água destilada; 15 uL de Temed e 75 uL de PSA 10%. Transferiu-se o gel de empilhamento para a placa de vidro até cobrir o pente. Descansou-se por 30 min. No preparo das amostras realizou-se 2 diluições 1:10 e 1:100 das soluções fornecidas pelo laboratório. Adicionou-se 100 uL de solução enzimática pura das 2 diluições, separadamente, em eppendorfs. Juntou-se, em seguida, 100 uL de tampão de amostra e levou-se para banho-maria a 100 °C por 5 min. Centrifugou-se por 10 min a 5000 rpm. Após acrescentou-se 5 uL de beta-mercaptoetanol a cada uma das amostras. A corrida do gel de eletroforese ocorreu a 200 V e 80 mA durante 6 horas no tampão de corrida.

2.2 Padronização de amostras

Solicitou-se amostras de vísceras de frango na Cooperativa Copagril na cidade Marechal Cândido Rondon – Paraná, as quais foram doadas para a UTFPr-Toledo, tais foram moídas e congeladas a fim de conservá-las. Para realizar os procedimentos experimentais padronizou-se as amostras.

As vísceras foram descongeladas a temperatura ambiente e posteriormente maceradas com água destilada e secadas em estufa a 60°C.

As amostras com enzimas, após o descongelamento, foram deixadas em contato com a enzima solubilizada nas condições de temperatura, pH e solução enzimática descritas no planejamento de experimentos.

Para a realização dos experimentos foi utilizado o mix enzimático em pó “digestive enzymes” da marca Allmax com 150 U de lipase segundo o fabricante.

2.3 Atividade Enzimática Da Lipase

Preparou-se o substrato com 30 mL de água destilada, 30 g de vísceras de frango e 30 mL de goma arábica a 7% (p/v). Adicionou-se 5 mL de substrato, 4 mL de solução tampão fosfato de sódio (0,1 M, pH 7,0) e 1 mL da solução enzimática (5mg/mL) em erlenmeyer de 125 mL. Estes frascos foram incubados a 37°C nos tempos de 5, 10, 20 e 30 min, em shaker com agitação a 100 rpm. Após o tempo de incubação parou-se a reação com adição de 15 mL de uma mistura de acetona e etanol (1:1). Em seguida titulou-se com solução de KOH 0,02 M, utilizando fenolftaleína como indicador,

conforme metodologia Soares et al (1999).

Para cada análise realizou-se um branco. Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 1

$$U(\text{moles}(\text{mg min})^{-1}) = \frac{(V_a - V_b)MD10^6}{T_m} \quad (1)$$

Sendo:

D: diluição da amostra;

M: concentração da solução de KOH (M);

m: massa de enzimas (miligramas);

T: tempo de reação (min);

V_a: volume de KOH gasto na titulação da amostra (mL);

V_b: volume de KOH gasto na titulação do branco (mL).

2.4 Planejamento de experimentos para a determinação dos parâmetros ótimos das enzimas nas vísceras de frango

Foram realizados estudos preliminares com as vísceras de frango a 100°C e as enzimas, para simular as condições padrão que são utilizadas na indústria.

A fim de melhorar o procedimento, realizaram-se testes a 37°C variando o tempo (1,3,5 e 7 min) e a proporção vísceras e H₂O (g:mL) da seguinte forma 1:1, 1:2 e 3:2. A quantidade de água e goma arábica foram as mesmas.

Seguindo com os melhores resultados, foram realizados experimentos com condições reacionais brandas de temperatura e pH apropriadas para as enzimas. Realizou-se um planejamento variando pH, temperatura e a solução enzimática (mg/mL), o mesmo pode ser observado na tabela 1.

Ensaio	-1	0	1
pH	6	7	8
Temperatura (°C)	27	37	47
Solução enzimática (mg/mL)	5	10	15

Tabela 1: Parâmetros do experimento.

Fonte: Autoria própria (2018).

2.5 Quantificação De Proteína Bruta

Inicialmente determinou-se o grau de proteínas bruta, ou seja, a totalidade de proteínas presente na amostra, através do método de Kjeldahl. Preparou-se uma

mistura digestora com dióxido de titânio, sulfato de cobre anidro e sulfato de potássio anidro, na seguinte proporção 0,3:0,3:0,6. Tal mistura tem a finalidade de acelerar o processo auxiliando na digestão da amostra.

Em um tubo de Kjeldahl pesou-se 1,5 g de mistura catalítica, 0,5 da amostra (vísceras de frango) juntamente com 50 mL de ácido sulfúrico. Essa alta quantidade de ácido é devido à dificuldade e tempo de realização da digestão da amostra. A digestão iniciou-se com a temperatura cerca de 100°C aumentando gradativamente até 400°C em um intervalo de tempo de aproximadamente 5 horas, esta etapa encontra-se concluída quando o conteúdo dos tubos se apresentou uma coloração verde azulada límpida. Após esfriar adicionou-se água destilada a fim de neutralizar o ácido presente.

Em seguida destilou-se as amostras em destilador de nitrogênio com hidróxido de sódio 40%, utilizou-se o suficiente para atingir a neutralização do ácido. Em um erlenmeyer preparou-se a solução receptora com 30 mL de ácido bórico 2% com 4 gotas de indicador misto. Realizou-se a destilação até um volume de 75 mL e apresentando coloração verde claro. Depois encaminhou-se para a titulação com HCl 0,1 mol/L até coloração rosa.

Os cálculos para quantificação de proteínas foram realizados de acordo com as equações 2 e 3.

$$\% \text{ de nitrogênio} = \frac{[(\text{volume de HCl utilizado})(\text{fator de correção do HCl})(0,1)(0,014)]}{\text{Peso da amostra (g)}} 100\% \quad (2)$$

$$\% \text{ de proteína} = (\% \text{ de nitrogênio})(\text{fator de correção carne}) \quad (3)$$

Sendo:

Fator de correção do HCl = 1,05.

Fator de correção carne = 6,25.

Esta metodologia foi baseada no método de Kjeldahl proposto no livro Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos - 4ª Edição (ZENEON et al, 2008).

2.6 Quantificação de proteínas pelo método Lowry

Segundo a metodologia descrita por Sperotto (2014) preparou-se os reagentes necessários para a quantificação de proteína, sendo eles: reagente A: NaCO₃ a 2%, NaOH 0,1 M, reagente B1: CuSO₄.5H₂O a 1%, reagente B2: tártaro sódico-potássico a 2%, reagente C: Mistura dos reagentes A, B1 e B2 nas proporções 50:0,5:0,5 (em volume), BSA – albumina de soro bovino (2 mg/mL) e Folin diluído a ¼.

Para a determinação da concentração de proteínas hidrolisada construiu-se uma curva de calibração com base na solução padrão de BSA. Numerou-se tubos de 0-4 e seguiu-se o procedimento padrão.

Procedimento padrão: pipetou-se a quantidade de água necessária em cada um juntamente com a solução de BSA e o reagente C, deixando os tubos em repouso no escuro por 15 minutos. Em seguida adicionou-se o reagente folin, agitou-se bem

até a obtenção de um meio mais homogêneo e em seguida deixou-se em repouso no escuro por 30 minutos. Leu-se a absorvância em espectrofotômetro a 580 nm.

Já nos tubos 5-6 repetiu-se o procedimento padrão, no entanto a solução de BSA foi substituída pela amostra problema, sendo esta, colocada em contato com a enzima e posteriormente secada na estufa. A quantidade de cada reagente pode ser observada na tabela 2.

Tubo	H2O (mL)	BSA (mL)	Amostra problema (mL)	Reagente C (mL)	Folin (mL)
0	1,0	0,0	--	5,0	0,5
1	0,9	0,1	--	5,0	0,5
2	0,8	0,2	--	5,0	0,5
3	0,7	0,4	--	5,0	0,5
4	0,6	--	--	5,0	0,5
5	0,7	--	0,3	5,0	0,5
6	0,5	--	0,5	5,0	0,5

Tabela 2: Preparo de curva padrão e amostra.

Fonte: Aatoria própria (2018).

2.7 Determinação do grau de hidrólise

De acordo com Zavareze et al, (2009), o grau de hidrólise pode ser determinado a partir da razão de proteína hidrolisada a partir do método de Lowry e das proteínas totais quantificadas pelo método de Kjeldhal, conforme descrito na equação 4.

$$\text{Grau de hidrólise} = \frac{\% \text{ de proteína da amostra hidrolisada}}{\% \text{ de proteína bruta}} 100\% \quad (4)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gel utilizado para a eletroforese SDS-PAGE é constituído por uma matriz polimérica de acrilamida com ligações cruzadas de N, N-metil-bis-acrilamida, este é amplamente usado para separação de proteínas pois quando preparado em diferentes concentrações, permite uma modificação da rede entrecruzada formada durante sua polimerização. Quanto maior a concentração de acrilamida menores serão os poros formados na malha do gel, podendo assim realizar a separação e quantificar o peso molecular (FRANKEN, 2007). No trabalho em estudo utilizou-se dessa técnica para caracterizar as enzimas presente no mix enzimático encontrando lipases com um peso molecular de 34 kDa aproximadamente. A corrida pode ser observada na figura 1.

Na determinação da atividade enzimática da lipase notou-se que ao realizar o cozimento das vísceras de frango em uma temperatura aproximadamente 100°C não foi eficaz, este fato pode ser compreendido devido a que as altas temperaturas

inativam as lipases. Já com as vísceras cruas os parâmetros que melhor satisfazem a hidrólise foram de 1 min, 37 °C, pH 7, razão enzima/substrato 5 mg/mL obtendo U/mg, nas condições do ensaio. Os demais resultados podem ser observados na tabela 3.

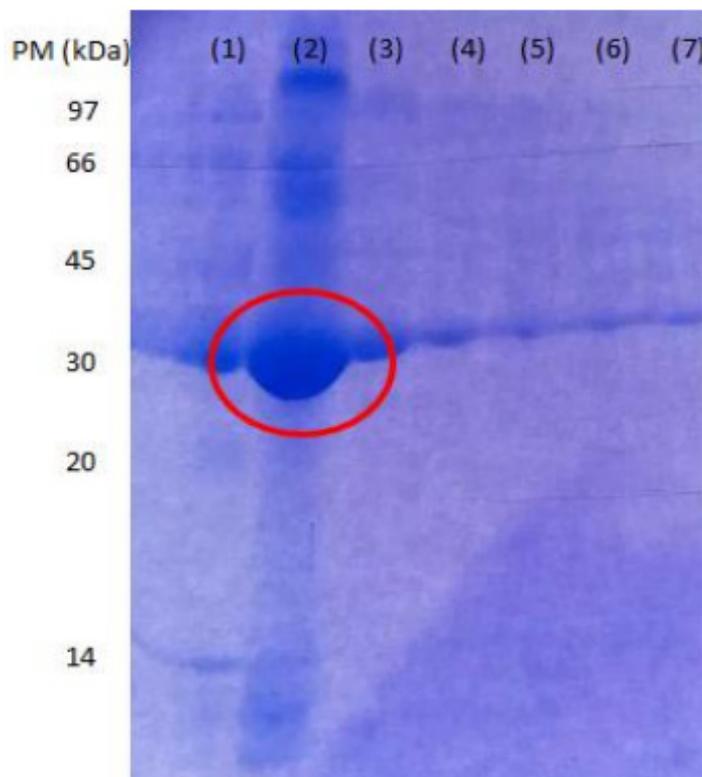


Figura 1: Gel de eletroforese SDS-Page 9%. (1) Peso molecular em kDa. Mix enzimático: (2) 10 mg/mL (3) 1 mg/mL (4) 0,1 mg/mL (5) 0,01 mg/mL (6) e (7) 0,001 mg/mL

Fonte: Autoria própria (2018).

Amostra	pH	Temperatura	Solução enzimática (mg/mL)	Atividade Enzimática ($\mu\text{mol}(\text{mg min})^{-1}$)
1	-1	-1	-1	4,00
2	-1	1	-1	6,00
3	-1	-1	1	2,14
4	1	1	1	3,86
5	1	-1	-1	2,20
6	1	1	-1	5,80
7	1	-1	1	2,80
8	0	0	1	2,54
9	0	1	1	2,67
10	0	-1	-1	8,40
11	0	1	-1	5,72

12	0	-1	1	2,80
13	0	0	-1	9,80

Tabela 3: Planejamento de experimento.

Fonte: Autoria própria (2018).

Afim de analisar mais profundamente os dados e sua significância, realizou-se via software Statistica, a análise estatística dos resultados do planejamento fatorial 2^3 a partir da ANOVA, obtendo o diagrama de Pareto (figura 2) e superfície resposta (figura 3). Os dados estatísticos foram realizados de acordo com ANOVA dentro da confiança de 90% intervalo (valor $p < 0,1$).

Segundo os resultados da figura 2, observa-se que apenas a variabilidade da solução enzimática (enzima/substrato) foi significativa, logo as variações dos outros parâmetros não influenciam diretamente o processo de hidrólise.

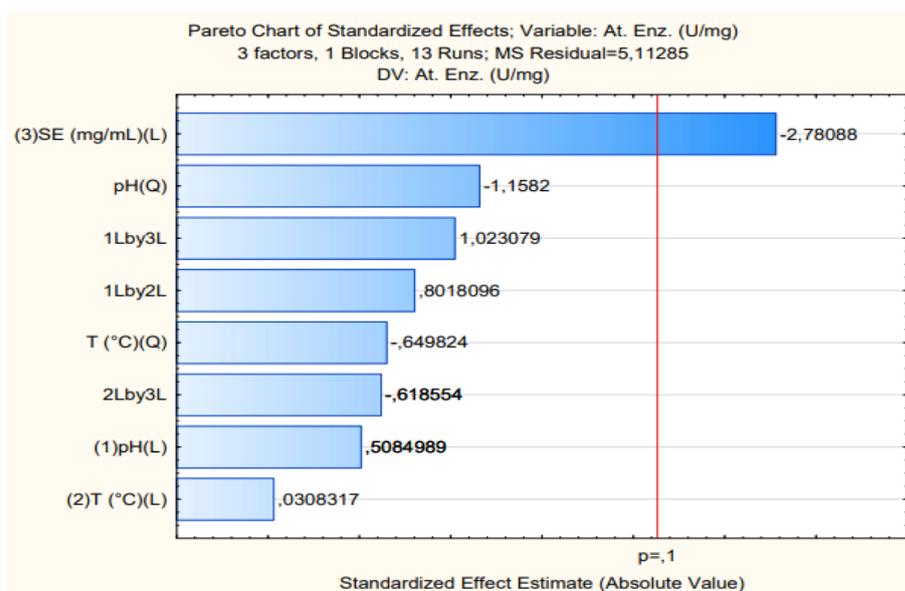


Figura 2 - Diagrama de Pareto.

Fonte: Autoria própria – via software Statistica (2018).

Nas superfícies de resposta da figura 3 é possível observar a tendência ao aumento da atividade enzimática a partir da variabilidade nas condições de trabalho. Podemos notar a interação entre tais condições, como descrito na legenda da figura 3, e assim atentar que apenas a solução enzimática apresentou maior influência como visto no diagrama de Pareto. Este ocorrido pode ser explicado pelo fato de que a faixa de pH estudada é muito pequena, esta deveria ser mudada mais bruscamente variando de 3 em 3 para assim avaliar melhor o comportamento de hidrólise, bem como a temperatura que permaneceu próxima da temperatura ótima de hidrólise, podendo assim ampliar esta faixa, no entanto, respeitando sempre a natureza de

inativação enzimática a altas temperaturas devido a que as enzimas utilizadas não são termorresistentes.

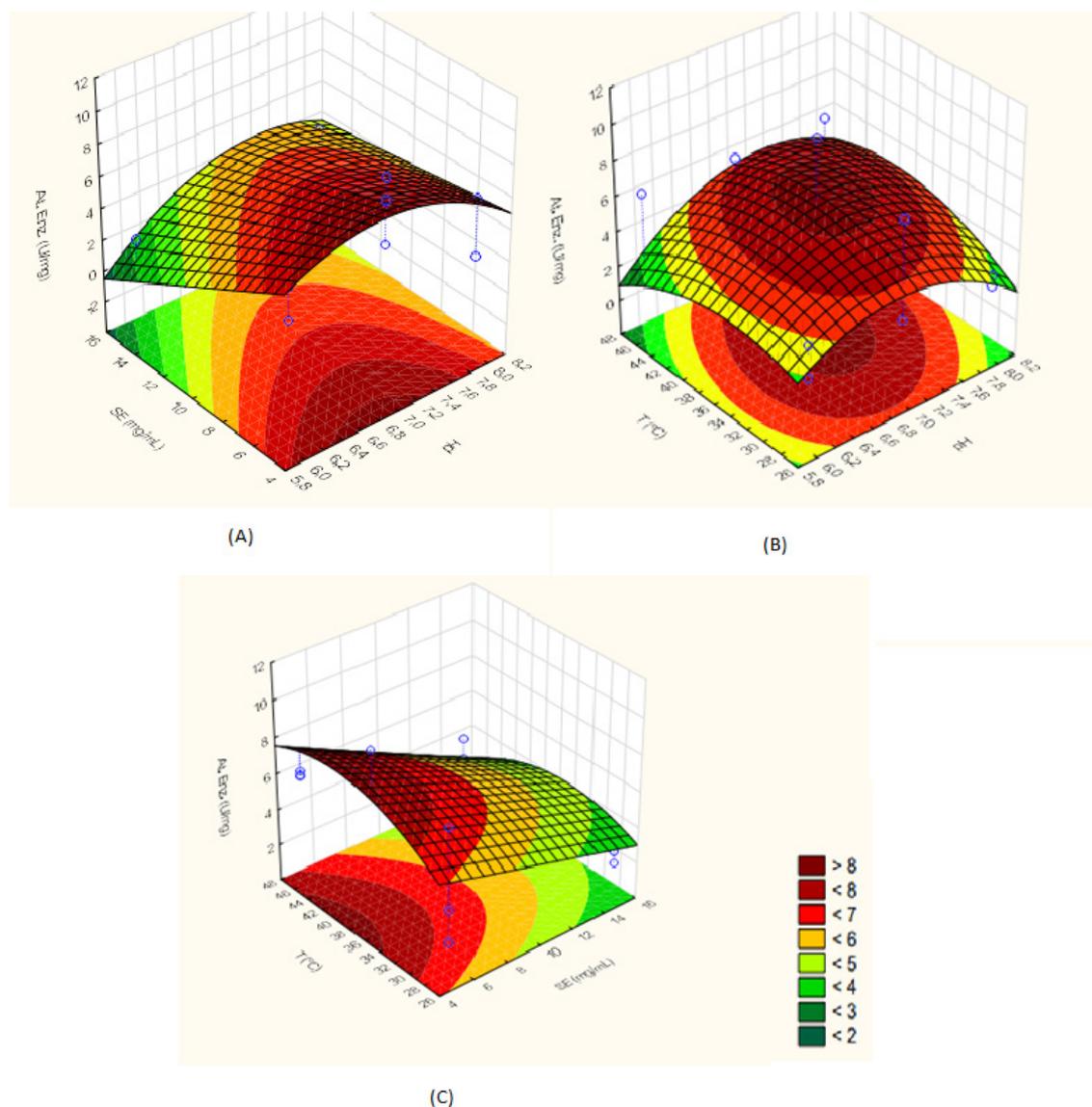


Figura 3: Superfície de resposta. A interação entre as variáveis e sua influência sobre a atividade enzimática pode ser observada (A) pH e solução enzimática (B) Temperatura e pH (C) Temperatura e solução enzimática.

Fonte: Autoria própria – via software Statistica (2018).

As proteínas são as moléculas orgânicas mais abundantes na célula e representam cerca de 50% ou mais do peso seco. Podem ser encontradas em todas as partes da célula através de ligações peptídicas entre aminoácidos. As proteínas são formadas por diferentes aminoácidos, isso, no entanto fornece propriedades diferentes tanto no ponto de ebulição, fusão, solubilidade entre outros. O teor de proteína bruta em um alimento está relacionado diretamente à quantidade de nitrogênio presente, visto que a molécula de aminoácido apresenta em sua estrutura uma molécula de nitrogênio (FERNANDES, 2016).

No experimento em estudo a concentração de nitrogênio na amostra é de 6,38%

e a concentração de proteína é de 39,9%. Comparando com os valores de proteína encontrados na literatura para farinha de vísceras variam entre 35% (NYINA-WAMWIZA et al, 2007) e 68,4% (FARIA et al, 2002). Embora a farinha de vísceras processada na indústria se difere do procedimento em estudo, principalmente pela composição da matéria prima onde a mesma passa por um processo para retirar o óleo e as demais impurezas.

Para a quantificação de proteínas pelo método de Lowry encontrou-se a equação da reta sendo está $y = 0,0825x + 0,3290$ com $R^2 = 0,9845$ e a proteína hidrolisada 26,8%, tendo um grau de hidrólise de 67,2%. Quanto maior é o grau de hidrólise maior é a quantidade de proteína liberada na amostra. Este resultado é similar ao obtido por Martins et al 2009 para o hidrolisado proteico a partir do filé e resíduos do processamento da corvina e um complexo de protease/peptidase.

Percebeu-se durante o procedimento que as vísceras de frango apresentaram compostos com aparência semelhante a compostos lipídicos e este fato poderia dificultar a ação das enzimas sobre as proteínas.

No estudo do grau de hidrólise dos hidrolisados do peito e coxas de frango com as enzimas alcalase e flavourzyme obtiveram-se resultados diferentes relacionados com a maior porcentagem de gordura das coxas do que do peito de frango, sendo que a gordura dificulta a ação da enzima sobre as proteínas (SCHMIDT e SALAS-MELADO, 2009). Concluindo que a quantidade de lipídios na matéria prima influencia o processo de hidrólise devido a que uma porcentagem relativamente alta poderia formar complexos proteína/lipídio, que pareceriam ser mais resistentes à quebra enzimática.

No caso deste trabalho, o mix enzimático possui lipases as quais são enzimas apropriadas para hidrolisar a gordura, mas, como foi apresentado nos resultados, seria necessária uma concentração mais alta deste mix enzimático para conseguir obter melhores resultados.

4 | CONCLUSÃO

Conclui-se que para estudos futuros com vísceras de frango com as enzimas utilizadas neste estudo, poderá ser pesquisada a otimização dos resultados de hidrólise aumentando a faixa de variação das condições de hidrólise e adicionando também novas variáveis no planejamento de experimentos. A partir do planejamento de experimentos nota-se que a variação de pH e temperatura não afetam os resultados da hidrólise, somente a concentração de enzimas afeta o processo, dentro da faixa estudada.

O grau de hidrólise obtido para o presente estudo é similar com outros hidrolisados proteicos obtidos a partir de outros resíduos da indústria de alimentos, sendo um produto que poderá ter possíveis aplicações no mercado visando as tecnologias verdes que estão querendo ser implantadas no mercado.

REFERÊNCIAS

ABPA. **Relatório Anual ABPA 2017**. São Paulo, SP, 2017. 15p

BORDA-MOLINA, D.; SEIFERT, J.; CAMARINHA-SILVA, A. **Current perspectives of the chicken gastrointestinal tract and biome**. Computational and structural biotechnology journal. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.csbj.2018.03.002>.

BRANDELLI, A.; SALA, L.; KALIL, S.J. **Microbial enzymes for bioconversion of poultry waste into added-value products**. Food Research. v.73, p.3-12, 2015.

BRYAN, D.D.S.L.; ABBOTT, D.A.; CLASSEN, H.L. **Development of an in vitro protein digestibility assay mimicking the chicken digestive tract**. Animal nutrition. p. 1-9, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.aninu.2018.04.007>

CHEONG, C.W.; LEE, Y.S.; AHMAD, S.A.; OOI, P.T.; PHANG, L.Y. **Chicken feather valorization by thermal alkaline pretreatment followed by enzymatic hydrolysis for protein-rich hydrolysate production**. Waste management. v. 79, p.658-666, 2018.

CHOI, K.Y.; LEE, T.K.; SUL, W.J.; **Metagenomic analysis of chicken gut microbiota for improving metabolism and health of chickens – a review**. Asian-australasian Journal of Animal Science.v. 28, n. 9, p. 1217-1225, 2015.

COSTA, Denise; ROMANELLI, Pedro; TRABUCO, Elizeu. **Aproveitamento de vísceras não comestíveis de aves para elaboração de farinha de carne**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, jul.-set. 2008.

DARAH, I.; NUR-DIYANA, A.; NURUL-HUSNA, S.; JAIN, K.; LIM, S.H. **Microsporium fulvum IBRL SD3: As novel isolate for chicken feathers degradation**. Applied Biochemistry and Biotechnology. v.171, p 1900-1910, 2013.

DAROIT, D.J.; CORREA, A.P.F.; BRANDELLI, A. **Keratinolytic potential of a novel Bacillus sp. P45 isolated from the Amazon basin fish *Piaractus mesopotamicus***. International Biodeterioration & Biodegradation. v.63, p.358-363, 2009.

FARIA, A. C. E. A.; HAYASHI, C.; SOARES, C. M. **Farinha de Vísceras de Aves em Rações para Alevinos de Tilápia do Nilo, Oreochromis niloticus (L.)**. Revista Brasileira de Zootecnia, v. 31, n. 2, p. 812-822, 2002.

FERNANDES, S. Eder. **Avaliação de fatores que afetam a qualidade de farinha de vísceras na indústria de subprodutos avícolas**. Programa de pós-graduação em zootecnia, Universidade Federal de Goiás, 2016. Disponível em:<https://ppgz.evz.ufg.br/up/442/o/20160032_Eder_de_Sousa_Fernandes.pdf>. Acessado em 05 de agosto de 2018.

FRANKEN, Luiz Paulo Gomes. **Avaliação da atividade de lipases em propano pressurizado**. URI – Campus Erechim, Departamento de ciências agrárias, Programa de mestrado em Engenharia de Alimentos. Erechim – RS, 2007.

GARRIDO, T.; PEÑALBA, M.; CABA, K.; GUERRERO, P. **A more eficiente process to develop protein films derived from agro-industrial by-products**. Food Hydrocolloids. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.11.023>.

GRENIER, B.; SCHWARTZ-ZIMMERMANN, H.E.; GRUBER-DORNINGER, C.; DOHNAL, I.; ALESCHKO, M.; SCHATZMAYR G.; MOLL, W.D.; APPEGATE, T.J. **Enzymatic hydrolysis of fumonisins in the gastrointestinal tract of broiler chickens**. Poultry Science. V. 9, n. 12, p. 4342-4351, 2017.

GUOYUAN, X; XUEQIN, G.; PENG, W.; XINGLIAN, X.; GUANGHONG, Z. **Comparative study of extraction efficiency and composition of protein recovered from chicken liver by acid-alkaline**

treatment. Process biochemistry. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2016.07.007>

KUROZAWA, Louise et al. **Influência das condições de processo na cinética de hidrólise enzimática de carne de frango.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas - SP, 2008. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v29n3/a17v29n3.pdf>>. Acessado dia 13 de julho de 2018.

LASEKAN, A.; BAKAR, A; HASHIM, D. **Potential of chicken by-products as sources of useful biological resources.** Waste management. v. 33, p.552-565, 2013.

MARTINS, V. G.; COSTA J.A.V.; PRENTICE-HERNANDEZ C. **Hidrolisado protéico de pescado obtido por vias química e enzimática a partir de corvina (*Micropogonias furnieri*).** Química Nova, Vol. 32, n. 1., 61-66, 2009.

NASCIMENTO, Adriana. **Determinação do valor nutricional de farinha de vísceras e de farinha de penas para aves, utilizando diferentes métodos.** Tese de doutorado para o título de Doctor Scientiae. Minas Gerais, 2000. Disponível em <<http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/11005/texto%20completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acessado dia 13 de julho de 2018.

NYINA-WAMWIZA, L.; WATHELET, B.; KESTEMONT, P. **Potential of local agricultural by-products for the rearing of African catfish *Clarias gariepinus* in Rwanda: effects on growth, feed utilization and body composition.** Aquaculture Research, v. 38, p. 206-214, 2007.

SAMS, A.R. **Poultry Meat Processing**, 2001, CRC Press, Boca Raton. ISBN 0-8493-0120-3

SCHMIDT, G. Cristiano; SALAS-MELLADO Myriam. **Influência da ação das enzimas Alcalase e Flavourzyme no grau de hidrólise das proteínas de carne de frango.** Química nova. v.32, n.5, p.1144-1150, 2009.

SOARES, C. M. F.; CASTRO, H. F.; MORAES, F. F.; ZANIN, G. M. **Characterization and utilization of *Candida rugosa* lipase immobilized on controlled pore sílica.** Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 77-79, n. 2, p. 745-757, 1999.

SPEROTTO, Raul Antonio. **Protocolos e métodos de análise em laboratórios de biotecnologia agroalimentar e de saúde humana.** Editora Univates, 1º ed. Lajeado, 2014.

SUN, Y.; PAN, D.; GUO, Y.; LI, J. **Purification of chicken breast protein hydrolysate and analysis of its antioxidant activity.** Food and chemistry toxicology. v.50, p.3397-3404, 2012.

TOROK, V.A.; OPHEL-KELLER K.; LOO M.; HUGUES R.J. **Application of methods for identifying broiler chicken gut bacterial species linked with increased energy metabolism.** Applied and Environment Microbiology, v. 74, n. 3, p.783-791, 2008.

ZAVAREZE, Elessandra, et al. **Funcionalidade de hidrolisados proteicos de cabrinha (*Prionotus punctatus*) obtidos a partir de diferentes proteases microbianas.** Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande - RS, Brasil. Quim. Nova, Vol. 32, No. 7, 1739-1743, 2009.

ZENEBO, O; PASCUET, N. S.; TIGLEA, T. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. Versão eletrônica, 4º edição.

ESTUDO ESTATÍSTICO DO TEOR DE LIGNINA OXIDADA PARA O BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR APÓS O PRÉ-TRATAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ALCALINO

Anna Alves da Silva Vieira

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ

Isabelle Cunha Valim

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ

Vinnicius Ferraço Brant

Instituto SENAI de Inovação Química Verde
Rio de Janeiro – RJ

Alex Queiroz de Souza

Instituto SENAI de Inovação Química Verde
Rio de Janeiro – RJ

Ana Rosa Fonseca de Aguiar Martins

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ

Cecília Vilani

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ

Brunno Ferreira dos Santos

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ

RESUMO: Este estudo tem por objetivo gerar um modelo matemático capaz de prever o teor de lignina oxidada no bagaço da cana-de-açúcar após pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino (H_2O_2). Os experimentos foram realizados com base em um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto

Central Rotacional (DCCR) com 3 variáveis independentes: temperatura (25 a 60°C), concentração de H_2O_2 (2 a 15%) e pH (10 a 13). O modelo estatístico desenvolvido foi validado através da análise de variância (ANOVA). As regiões ótimas do processo foram identificadas a fim de se obter o menor teor de lignina oxidada e podem ser observadas nos gráficos de superfícies de respostas. Temperaturas abaixo de 25°C ou acima de 60°C, concentração de H_2O_2 abaixo de 10% e pH acima de 11 são as condições mais indicadas para minimização da resposta.

PALAVRAS-CHAVE: Bagaço da Cana-de-Açúcar, Lignina Oxidada, Planejamento Experimental.

ABSTRACT: This study aims to generate a mathematical model capable of predicting the oxidized lignin content in sugarcane bagasse after pretreatment with alkaline hydrogen peroxide (H_2O_2). The experiments were performed using three independent variables: temperature (25 to 60°C), concentration of H_2O_2 (2 to 15%) and pH (10 to 13). The statistical model developed was validated by analysis of variance (ANOVA). The optimal regions of the process were identified in order to obtain the lowest oxidized lignin content and can be observed in the response surface graphs. Temperatures below 25°C or above 60°C, H_2O_2 concentration below 10% and pH

above 11 are the most indicated conditions for minimizing the response.

KEYWORDS: Sugarcane Bagasse, Oxidized Lignin, Experimental Design.

1 | INTRODUÇÃO

O bagaço da cana-de-açúcar é altamente aplicável como recurso renovável. Por ser um resíduo lignocelulósico, o processo de deslignização se faz necessário para aumentar o rendimento do produto de interesse, dado que a lignina atua como proteção à estrutura da biomassa. O uso de planejamento experimental permite a construção de um modelo estatístico utilizado para avaliar a interação entre as variáveis dependentes do processo. Dessa forma, é possível se obter o maior número de informações realizando-se poucos experimentos. A metodologia de superfícies de respostas pode ser utilizada como auxílio para visualização dos valores ótimos para as variáveis estudadas no planejamento experimental. O trabalho de El-Gendy et al. (2015) mostra o uso do planejamento experimental para otimização da produção de biodiesel a partir de resíduo de óleo de girassol. No contexto da deslignização do bagaço da cana-de-açúcar, é importante ressaltar a importância da construção de modelos matemáticos de predição que correlacionem análises qualitativas não destrutivas com valores quantificados de lignina após o pré-tratamento da biomassa, visto que as metodologias usualmente aplicadas para quantificação desses teores são demoradas.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Planejamento experimental

Para avaliar os parâmetros do processo de extração de lignina foi utilizado um DCCR com 3 variáveis independentes, realizando um fatorial completo 2^3 , além de 6 pontos axiais e 3 repetições no ponto central para validar a qualidade da repetibilidade do processo, totalizando 17 experimentos. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. As variáveis avaliadas são temperatura (25 a 60°C), concentração de H_2O_2 (2 a 15%) e pH (10 a 13).

O modelo matemático do processo é dado pela Equação (1), em que x_1 , x_2 e x_3 descrevem os efeitos lineares das variáveis. x_{12} , x_{13} e x_{23} representa a interação entre as variáveis. x_{12}^2 , x_{22}^2 e x_{32}^2 descrevem o efeito quadrático das variáveis e o parâmetro y representa o teor de lignina oxidada no bagaço tratado.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (1)$$

Utilizando o software STATISTICA versão 10.0, foi feita a análise de variância (ANOVA) para verificar a qualidade de ajuste do modelo, avaliando o coeficiente de

correlação, R^2 , para o desvio entre a resposta experimental e a predita pelo modelo e geração da superfície de respostas para estimar a faixa ótima de operação em cada variável.

Os experimentos foram executados de acordo com um planejamento experimental para avaliar três variáveis independentes do processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar: temperatura (25 a 60°C), concentração de H_2O_2 (2 a 15%) e pH (10 a 13). Foram realizados 17 ensaios, em duplicata. O bagaço da cana-de-açúcar utilizado nesse trabalho foi lavado em água corrente e seco em estufa a 45°C. A biomassa foi triturada, homogeneizada para um tamanho de partícula de 0,5 mm e armazenada em dessecador para uso posterior. O processo de extração da lignina presente na biomassa foi realizado conforme Valim et al. (2017).

2.2 Deslignização e determinação do teor de lignina oxidada

A metodologia utilizada na extração da lignina segue descrito no trabalho de Valim et al. (2017).

Para estimar o teor de lignina oxidada na biomassa foi utilizada a técnica qualitativa de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), sendo a leitura de cada amostra realizada em duplicata em um espectrômetro Bruker. Os espectros, lidos em absorvância, foram registrados na faixa entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} onde o comprimento de onda de 1420 cm^{-1} se refere a presença de anéis aromáticos, presentes na lignina, e o de 1030 cm^{-1} diz respeito a ligação C-O, presente tanto na lignina quanto nas frações de celulose e hemicelulose. O teor de lignina oxidada no bagaço da cana-de-açúcar após o pré-tratamento com H_2O_2 é obtido através da razão entre os valores de absorvância do comprimento de onda que caracteriza a presença de aromáticos e a ligação C-O.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo avaliação dos efeitos na variação do teor de lignina oxidada, conseguiu-se escrever um o modelo reparametrizado, como mostra Equação (2).

$$\text{Lignina oxidada} = 1,1350 + 3,8346 \cdot 10^{-3} x_2 x_3 - 7,8111 \cdot 10^{-5} x_{12} \quad (2)$$

A Tabela 1 apresenta análise de variância (ANOVA). Para este estudo, o valor de F_{tabelado} é de 3,74 enquanto o $F_{\text{calculado}}$ é 4,64 para o nível de significância de 0,05. Isso significa que a hipótese de nulidade é rejeitada para os contrastes utilizados, ou seja, as variáveis do processo têm influência sobre o teor de oxidação da lignina, podendo-se considerar o modelo estatístico. O coeficiente de correlação R^2 obtido para avaliar a qualidade do ajuste mostra que o modelo consegue explicar 74,2% das variações para as faixas de temperatura, concentração de H_2O_2 e pH em que o experimento foi

realizado. Ao ser empregado, o modelo obtido é capaz de direcionar o operador a executar novas faixas para estudo de otimização.

Variáveis do modelo	Soma dos Quadrados	GL	Quadrado Médio	F-valor
Coefficientes de regressão	0,002259	2	0,00113	4,6454
Resíduos	0,003404	14	0,000243	
SQ total	0,005663	16		

Tabela 1 – Resultado da análise de variância para o modelo de predição do teor de lignina oxidada no bagaço da cana-de-açúcar.

A Tabela 2 apresenta a comparação entre os valores de teor de lignina oxidada experimental e predito pelo modelo para cada teste realizado.

Testes	Variáveis			Teor de lignina oxidada	
	Temperatura (°C)	%H ₂ O ₂	pH	Experimental	Predito
1	32,1	4,6	10,6	0,196	0,206
2	52,9	4,6	10,6	0,209	0,208
3	32,1	12,4	10,6	0,169	0,180
4	52,9	12,4	10,6	0,179	0,178
5	32,1	4,6	12,4	0,175	0,173
6	52,9	4,6	12,4	0,175	0,162
7	32,1	12,4	12,4	0,203	0,201
8	52,9	12,4	12,4	0,197	0,185
9	25,0	8,5	11,5	0,181	0,169
10	60,0	8,5	11,5	0,144	0,158
11	42,5	2,0	11,5	0,193	0,195
12	42,5	15,0	11,5	0,193	0,194
13	42,5	8,5	10,0	0,225	0,212
14	42,5	8,5	13,0	0,175	0,191
15	42,5	8,5	11,5	0,186	0,188
16	42,5	8,5	11,5	0,186	0,188
17	42,5	8,5	11,5	0,192	0,188

Tabela 2 – Comparação entre o teor de lignina obtido experimentalmente e o descrito pelo modelo após tratamento da biomassa com peróxido de hidrogênio alcalino

A Figura 1 mostra as superfícies de respostas que representam o modelo obtido a partir do planejamento experimental. Na Figura 1(a) é possível observar os efeitos da interação entre temperatura e concentração de H₂O₂. Já na Figura 1(b), nota-se a interação entre temperatura e pH. Analogamente, na Figura 1(c) pode-se avaliar a interação entre pH e concentração de H₂O₂.

Da Figura 1(a) é possível observar que o menor teor de lignina oxidada na biomassa é obtido para valores de temperatura menores que 20°C ou maiores que 60°C. Da Figura 1(b), tem-se que valores de pH maiores que 11 favorecem a minimização da variável dependente do processo. Da Figura 1(c), observa-se que

valores de concentração de H_2O_2 menores que 10% são satisfatórios para que o teor de lignina oxidada na biomassa após o pré-tratamento seja mínimo.

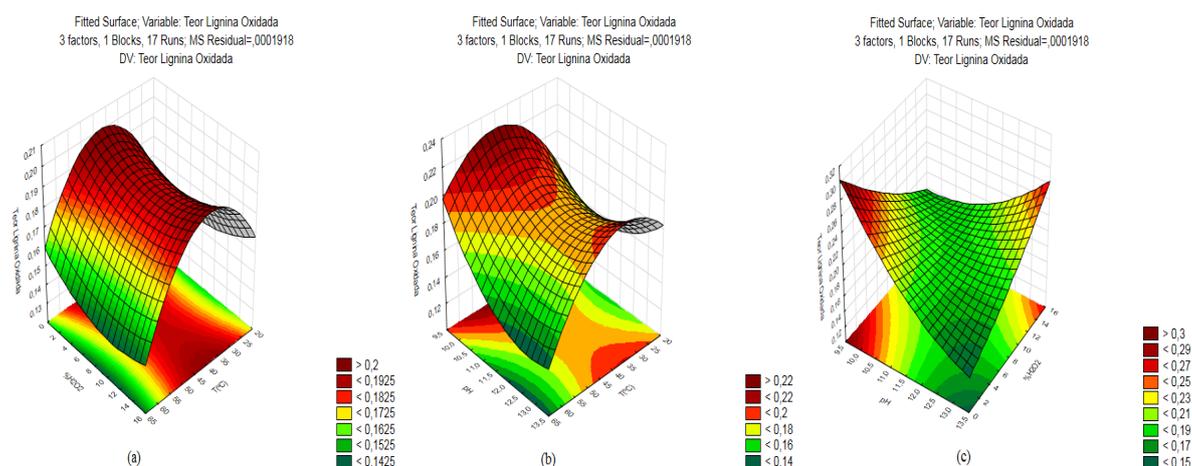


Figura 1 – Efeitos da temperatura, concentração de H_2O_2 e pH no modelo de predição do teor de lignina oxidada no bagaço da cana-de-açúcar.

4 | CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou a influência das variáveis temperatura, concentração de H_2O_2 e pH no processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar a partir da utilização de planejamento experimental e a obtenção de um modelo estatístico para predição do teor de lignina oxidada na biomassa. A partir dos gráficos de superfícies de respostas observou-se que o menor teor de lignina oxidada se dá em temperaturas abaixo de $25^{\circ}C$ ou acima de $60^{\circ}C$, concentração de H_2O_2 abaixo de 10% e pH acima de 11. O modelo matemático desenvolvido apresentou coeficiente de correlação de 74,2% para as faixas avaliadas de temperatura, % H_2O_2 e pH, não sendo indicado como único modelo para predição da resposta do processo. Seu uso é indicado para direcionamento dos parâmetros na construção de um novo planejamento experimental. Desta forma, sugere-se que sejam realizados experimentos em faixas de temperatura abaixo de $25^{\circ}C$ e acima de $60^{\circ}C$ para melhor estudo do teor de lignina oxidada após o pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar com H_2O_2 .

REFERÊNCIAS

EL-GENDY NS, DERIASE SF, HAMDY A, ABDALLA RI. **Statistical optimization of biodiesel production from sunflower waste cooking oil using basic heterogeneous biocatalyst prepared from eggshells**. EGYJP, v. 24, p. 37-48, 2015.

VALIM IC, FIDALGO JLG, REGO, ASC, VILANI C, MARTINS ARFA, SANTOS BF. **Neural network modeling to support an experimental study of the delignification process of sugarcane bagasse after alkaline hydrogen peroxide pre-treatment**. BIORTECH, v. 243, p. 760-770, 2017.

IMPLANTAÇÃO DO CONTROLE ESTATÍSTICO NO PROCESSO DE CALEAÇÃO DA FABRICAÇÃO DE AÇÚCAR

Lorena Marcele de Faria Leite

Universidade de Uberaba – Mestrado Profissional
em Engenharia Química
Uberaba-MG

Euclides Antônio Pereira de Lima

Universidade de Uberaba – Mestrado Profissional
em Engenharia Química e Engenharia Ambiental
Uberlândia-MG

Ana Cláudia Chesca

Universidade de Uberaba – Mestrado Profissional
em Engenharia Química
Uberaba-MG

Flávia Alice Borges Soares Ribeiro

Universidade de Uberaba – Engenharia Ambiental
Uberlândia-MG

RESUMO: O trabalho apresenta o estudo de caso de uma indústria sucroalcooleira, o qual tem como objetivo a implantação do Controle Estatístico do Processo e otimização do mesmo por meio do ciclo PDCA em uma usina de açúcar e álcool sob o processo de Caleação. A partir dos resultados obtidos nas cartas de controle, um estudo foi iniciado, utilizando ferramentas de qualidade, sobre cada variável crítica. A partir de então, houve o acompanhamento diário no setor em estudo, analisando pontos críticos de interferência direta ao processo. Por fim ações para correção e otimização de operação foram sugeridas e grande parte implantadas. Espera-

se que ao final da implantação das ações o processo esteja apto a atender às perspectivas de qualidade máxima do produto final.

PALAVRAS-CHAVE: Caleação, Cana-de-açúcar, PDCA.

ABSTRACT: The paper presents the case study of a sugar and alcohol industry, which aims to implement the Statistical Process Control and optimize it through the PDCA cycle in a sugar and alcohol mill under the Caleação process. From the results obtained in the control charts, a study was started, using quality tools, on each critical variable. From then on, there was daily monitoring in the sector under study, analyzing critical points of direct interference with the process. Finally, actions for correction and optimization of the operation were suggested and largely implemented. It is expected that at the end of the implementation of the actions the process will be able to meet the perspectives of maximum quality of the final product.

KEYWORDS: Caleação, Sugarcane, PDCA

1 | INTRODUÇÃO

O Controle Estatístico do processo (CEP) é uma ferramenta de otimização relacionada à melhoria contínua do processo que tem por objetivo aumentar a produtividade e reduzir

perda.

A proposta de implantação do controle estatístico aplicado a este setor surgiu após a constatação que uma grande variação ocorria no pH, deixando-o fora dos parâmetros por vários dias. O trabalho apresentado foi direcionado com base no ciclo PDCA, técnica composta por quatro fases, planejar, executar, verificar e atuar de forma corretiva, que visa o controle do processo atuando de forma contínua para a gestão de atividades, trazendo melhorias de forma eficiente, padronizando informações de controle de qualidade e facilitando o entendimento das atividades de controle dos processos.

Uma das formas de apresentação de resultados do CEP é por meio das cartas de controle, que são representações gráficas. Seus benefícios podem ser descritos em: servem aos operadores para o controle contínuo de um processo; ajudam o processo a ter desempenho consistente e previsível; permitem que o processo alcance melhor qualidade e menor custo por unidade; fornecem uma linguagem comum para a discussão do desempenho do processo e distinguem as causas especiais de variação das causas comuns, como guia para ações locais ou sobre o sistema.

1.1 O Processo de Fabricação de Açúcar e o Processo de Caleação

O processo de fabricação de açúcar é uma operação contínua composta por várias etapas, sendo elas: Extração, Tratamento de caldo, na qual encontra-se o processo de caleação, Evaporação, Cozimento e Centrifugação, dando ao açúcar e mel final como subproduto.

A caleagem ou caleação é um processo utilizado na fabricação de todos os tipos de açúcar como uma forma de obtenção de um produto de boa qualidade. Consiste na adição de leite de cal a 7° Bé no caldo com objetivo de inibir a inversão da sacarose em glicose e frutose e precipitar as impurezas do caldo (REIN, 2013).

A principal consequência da baixa dosagem de cal é a perda de sacarose por inversão e aumento da cor do açúcar devido à decomposição dos açúcares redutores. Inversão é definida como a hidrólise da sacarose em frutose e glicose, açúcares denominados redutores. A sacarose quando em meio ácido e calor é facilmente hidrolisada de acordo com a reação (HUGOT, 1969):



Já a dosagem excessiva cal causa além da destruição dos açúcares redutores, a formação de produtos de decomposição dos ácidos e sais solúveis de cálcio e favorece a existência de cálcio no caldo clarificado (Rein, 2013).

1.2 Controle Estatístico do Processo – CEP

No controle estatístico do processo ações são tomadas para prevenir que

características importantes para o processo variem em relação aos seus valores-alvos, garantindo estabilidade e confiança do processo. Para que o objetivo seja alcançado, todas as mudanças devem ser monitoradas e acompanhadas com detalhes e então adequadas de acordo com a necessidade do processo e para tal são empregadas as cartas de controle, compostas por gráficos de pontos sobre um processo ou variável que, a partir do qual interpreta-se a capacidade do processo. Para distinguir um processo estável de um processo não estável é realizada uma análise das cartas de controle com objetivo de detectar causas especiais atuantes no processo. Para averiguar se o processo está fora do controle são aplicadas regras gerais do Controle Estatístico do Processo (Werkema, 2006).

2 | METODOLOGIA

Para obtenção de uma boa qualidade do produto final (açúcar), e um bom desempenho dos processos posteriores à caleação a indústria em estudo estipulou que o pH desejável do caldo caleado tenha valor aproximado de 7.4, com uma tolerância de 0,2 para mais ou menos, com este pH o processo está sob controle, com o rendimento e parâmetros desejados.

O presente projeto apresenta uma pesquisa exploratória desenvolvida em uma indústria do setor sucroalcooleiro a partir do ciclo PDCA, tendo início na fase “Verificar” (Check), uma vez que primeiramente o problema foi checado. O estudo contemplou dados dos meses de agosto, setembro, outubro e novembro de 2012, com duração de três meses, tendo início em janeiro e término em maio de 2013.

Na primeira etapa (verificar), foi implantado o controle estatístico, a partir do resultado iniciou-se o estudo das variáveis atuantes no processo, com o auxílio do diagrama de causa e efeito e criou-se um plano de ações corretivas imediatas. Na segunda etapa (atuar), foram implantadas as ações propostas no plano de ação. Na terceira etapa (planejar), foi realizado um estudo mais aprofundado das ações necessárias para controlar e gerenciar o processo de forma eficaz. Por fim, na quarta etapa (executar), foi revisado e consolidado o plano de ação, implantando ações para gerenciamento e treinamentos operacionais.

3 | RESULTADO E DISCUSSÃO

Foram coletados dados de análises laboratoriais de pH do caldo caleado durante os meses de Agosto, Setembro, Outubro e Novembro, então foram geradas as cartas de controle do processo e calculado o índice de capacidade do processo. Para cada dia três amostras foram coletadas em diferentes horários.

3.1 Cartas de Controle

Perante a realização dos cálculos, foram plotadas as cartas de controle para o mês agosto, setembro, outubro e novembro. A Figura 1 apresenta a carta de controle gerada para o mês de agosto. Admitindo o Valor de Especificação (valor ótimo de operação do pH do caldo caledado) igual a 7,4.

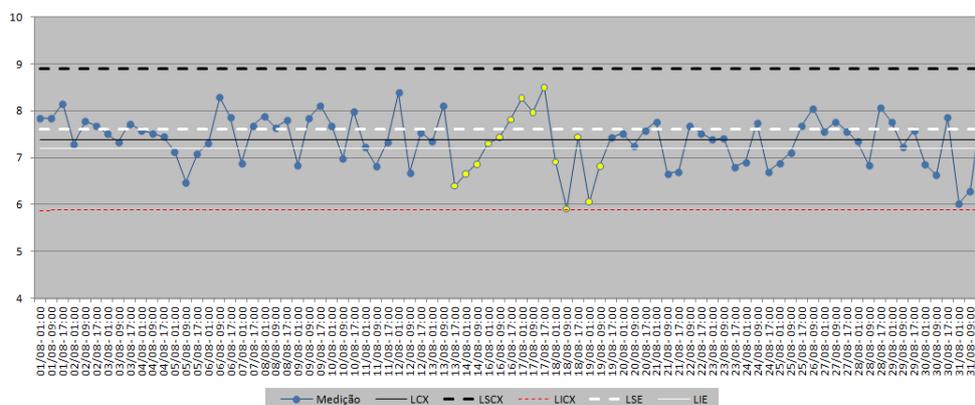


Figura 1 – Carta de controle CEP – Mês de Agosto.

Foram obtidos por meio de cálculos os Limites das cartas, sendo eles Limites Superior e inferior de Especificação (LSE e LSI respectivamente) igual a 7,60 e 7,20 respectivamente, Limite de Controle (LCS) igual a 7,38 e Limites Superior de Controle e Inferior de Controle (LICX e LSCX respectivamente) igual a 9,88 e 5,87 respectivamente. Os limites de controle indicam a tolerância máxima e mínima estipuladas pelo processo e pelo desvio padrão, além de indicar, a partir do LCX a média entre valores de pH obtidos nas amostragens.

Para interpretação das cartas de controle são aplicadas regras para definição de causas especiais de não conformidades do processo, observa-se diante do gráfico que nos pontos em amarelo o processo se mostrou fora da especificação, se enquadrando em duas das oito regras de definição de causa especial, sendo essas definidas como “Seis pontos consecutivos aumentando ou diminuindo” e “Dois em três pontos sucessivos de um mesmo lado da linha central e fora da região compreendida pelo intervalo de ± 2 sigma.

Assim como no mês de agosto, as cartas geradas no mês de setembro, outubro e novembro também apresentaram momentos em que o processo se mostrou fora de controle, em todos estes momentos ações foram tomadas para a regularização do processo.

3.2 Ações Corretivas e Preventivas

Ao final da aplicação das cartas de controle no processo foi realizado um estudo de variáveis utilizando o diagrama de causa e efeitos e elaborado um plano de ação final para ações de curto, médio e longo prazo. Entre as ações destacam-

se contratação de funcionários para o setor “Casa de Cal”; Definição de rotina para preparo do leite de cal, respeitando as normas de preparo; Implantação do controle de limpeza e calibração dos eletrodos; Inserção de inversores nas bombas de cal; Inserção de balanças de pesagem de cal.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Controle Estatístico do Processo é uma ferramenta de grande potencial embasada na qualidade que visa a otimização e eficiência do processo. Seus gráficos de controle permitem ao profissional ter uma visão antecipada em relação à variação de parâmetros, podendo assim, intervir preventivamente ao problema.

As aplicações do controle estatístico e das cartas de controle ao processo de caleação de uma indústria sucroalcooleira indicaram a incapacidade do processo em atender às especificações desejadas. Mediante o resultado insatisfatório de capacidade e controle do processo apresentado pelas cartas de controle, ações foram planejadas e a maioria executada para correção do processo. As ações se mostraram satisfatórias até o presente momento, em que o pH do caldo caleado se mantém na maior parte do dia dentro das especificações do processo, porém novas cartas de controle não foram aplicadas ao mesmo para constatação de sua capacidade.

REFERÊNCIAS

WERKEMA MCC, **Ferramentas Estatísticas Básicas Para o Gerenciamento de Processo**. Belo Horizonte: Werkema Editora Ltda, 2006.

REIN P. **Engenharia do Açúcar de Cana**. Verlag, Dr. Albert Bartens KG, Berlim, Alemanha, 2013.

HUGOT E. **Manual da Engenharia Açucareira**. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1969.

CONTROLE ANALÍTICO PARA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EM INDÚSTRIA CANAVIEIRA

Douglas Ramos Alves

Universidade de Uberaba, Departamento de Engenharia Química, Campus Aeroporto, Avenida Nenê Sabino, 1801, Uberaba MG, Brasil.

Amanda Martins Aguiar

Universidade de Uberaba, Departamento de Engenharia Química, Campus Aeroporto, Avenida Nenê Sabino, 1801, Uberaba MG, Brasil.

Ana Paula Silva Capuci

Universidade de Uberaba, Departamento de Engenharia Química, Campus Aeroporto, Avenida Nenê Sabino, 1801, Uberaba MG, Brasil.

RESUMO: A fermentação alcóolica é o processo reacional de transformação da sacarose em álcool por meio da levedura *Saccharomyces Cerevisiae*. Para que a fermentação alcóolica ocorra, em boas condições e com alto rendimento é necessário um controle rígido em diversos parâmetros de qualidade físico-químicos e microbiológicos como: qualidade do substrato (mosto), temperatura de fermentação, pH, teor alcoólico, contaminação microbiana, CO₂, concentração de leveduras, entre outros. Pensando nisso, o intuito deste trabalho, foi determinar os principais parâmetros analíticos físico-químicos e microbiológicos, para controle e otimização do processo de fermentação alcóolica demonstrando o impacto de cada parâmetro analítico com a fermentação, cujo

estudo foi realizado com amostras coletadas na CMAA - Companhia Mineira de Açúcar e Álcool S.A – Unidade Vale do Tijuco, que utiliza como matéria prima a cana de açúcar. A fermentação alcóolica para produção de etanol vem sendo estudada há bastante tempo, portanto, o trabalho compreendeu artigos com uma larga escala de datas, demonstrando que a fermentação alcóolica deve seguir parâmetros rígidos de qualidade por meio de métodos analíticos, visando ganhos em eficiência de produção, pois os fungos leveduriformes utilizados para realizar a fermentação são seres unicelulares, que podem sofrer estresses com facilidades, por diversos fatores devidos mudanças bruscas no seu meio de adaptação, causando quedas na viabilidade ou até mesmo levando a sua morte em totalidade.

PALAVRAS-CHAVES: Microbiológicos. Oxigenação. Unicelulares.

ABSTRACT: Alcoholic fermentation is the reaction process of the transformation of sucrose into alcohol by means of *Saccharomyces cerevisiae* yeast. For alcoholic fermentation to occur, in good conditions and with high yield: substrate quality (wort), fermentation temperature, pH, alcohol content, microbial contamination, CO₂, yeast concentration, among others. In order to control and optimize the alcoholic fermentation process, it was demonstrated the impact of

each of the analytical parameters with the fermentation, whose study was carried out with the samples collected at CMAA - Companhia Mineira de Açúcar e Alcool SA - Vale do Tijuco Unit, which uses sugarcane as its raw material. Alcoholic fermentation for the production of ethanol has been studied for a long time, therefore, the work is complete with a large scale of data, demonstrating that the alcoholic fermentation must follow quality parameters through analytical methods, aiming at gains in production efficiency. The triggering factors may be useful for fermentation at different levels, with the possibility of reducing fatality.

KEYWORDS: Microbiological. Oxygenation. Unicellular

1 | INTRODUÇÃO

A fermentação é uma prática bastante antiga, conhecida antes mesmo do ano 6000 a.C., com aplicação de diversos produtos, existindo registros capazes de comprovar a utilização de muitos alimentos derivados desse processo por povos antigos, tais como os egípcios, assírios e babilônios. (VILLEN, 2009).

O primeiro a realizar um estudo sobre fermentação alcoólica foi Lavoisier, em 1789. Já em 1857 Pasteur, demonstrou de forma mais clara a natureza deste processo, analisando que grandes partes das fermentações eram ocasionadas por leveduras.

As fermentações podem ser realizadas por processos descontínuos, contínuos alimentados, contínuos e também por variações destes processos (BORZANI, 2001). Sendo que o processo descontínuo é utilizado em 85% das destilarias do Brasil, cujo sistema descontínuo é conhecido também como *Melle-Boinot*, (AMORIM; LEÃO, 2005). Segundo TACIRO (2004), para aplicação de fermentação em um processo industrial é necessário que o processo seja sempre uniforme e contínuo para qualquer volume de fermentação.

A produção de etanol no Brasil é, na maioria dos casos oriunda da cana de açúcar, cujo cultivo é favorecido pelo clima, resultando em menor custo. (ANDRIETA et. al., 2006).

Com a implantação do Proálcool, Programa Nacional do Alcool, em 1975, o Brasil tornou-se o primeiro país do mundo a desenvolver um programa de combustível alternativo em larga escala em substituição à gasolina. Desde então, o processo de fermentação alcoólica tem sido constantemente aprimorado. (ANDRIETA et. al., 2006)

Pensando na importância da fermentação alcoólica para a produção de etanol, combustível renovável, os autores do presente artigo propõem a realizar ensaios analíticos, físico-químicos como: pH, °BRIX, ART, teor alcoólico, concentração de levedo, e microbiológicos como: viabilidade, bastonetes e brotamento, para controle da fermentação alcoólica em indústria alcooleira.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Foram determinadas análises físico-químicas e microbiológicas em triplicatas, no laboratório industrial da (CMAA) – Unidade Vale do Tijuco, da Safra 2017/2018, cuja produção diária é de 800 m³ de etanol hidratado. Foram seguidos procedimentos físico-químicos da FERMENTEC, 2011 e microbiológicos da FERMENTEC, 2013. Os principais materiais e reagentes utilizados para ensaios estão descritos a seguir:

- Densímetro Digital;
- Destilador Automático;
- Refratômetro Digital;
- Centrífuga;
- Espectrofotômetro;
- Microscópico;
- Micro-ondas;
- Banho de Ebulição;
- pHmetro;
- Tubo de Ensaio;
- Tubo de Concentração 15 mL;
- Dispensete automático;
- Pipetas Volumétricas 5, 10, 20, e 50 mL;
- Balões Volumétricos 100 e 200 mL;
- Béquer 100 mL;
- Padrão pHmetro 4,00 e 7,00;
- Padrão 0, 15, 25, 50 °BRIX;
- Padrão Açúcar Invertido 1%
- Celite;
- Oxalato;
- Somogy & Nelson;
- Ácido Clorídrico 0,75 N;
- Hidróxido de Sódio 0,75 N.
- Solução Estoque e Trabalho Eritrosina;
- Papaína;
- Sulfato Azul de Nilo 2%;
- Azul de Metileno 0,2%.

2.1 Determinações em mosto

Solução açucarada, obtido do caldo da cana de açúcar ou composto por xarope ou mel oriundo do processo de obtenção de açúcar.

2.1.1 Determinação °BRIX

Calibrou-se o refratômetro Anton Paar, modelo Abbemat 200, com os padrões de 0, 15, 25, 50 °BRIX, posteriormente adicionou-se a amostra, e realizou-se a leitura.

2.1.2 Determinação pH

Calibrou-se o pHmetro, Digimed, modelo DM-22, com as soluções tampão de 4,00 e 7,00, posteriormente adicionou-se as amostras e realizou-se a leitura.

2.2 Determinações em Cuba

Cubas são tanques de tratamento do "leite de leveduras" em alta concentração, para uso subsequente em outro processo de fermentação.

2.2.1 Determinação pH

Seguir conforme procedimento 2.1.2.

2.2.2 Determinação Álcool °GL

Adicionou-se 25 mL da amostra, medidos em pipeta volumétrica, colocou-se dentro do bulbo do micro destilador, Tecnal, modelo TE-02, fechando todas as válvulas e delimitando uma temperatura de destilação entre 80 e 90°C, após isso foi adicionado em um balão de 100 mL na saída do micro destilador, completou-se com água destilada. Posteriormente levou-se a amostra ao densímetro, Anton Paar. Modelo DMA 4500 M, e determinou o teor de álcool °GL (v/v); conforme a Equação (1).

$$^{\circ}\text{GL}_{\text{total}} = ^{\circ}\text{GL}_{\text{obtido}} * 4 \quad (1)$$

2.2.3 Determinação Concentração Levedo

Adicionou-se 15 mL de amostras em tubos graduados, e levou-se a centrífuga, FANEN, modelo 206 BL 1, com rotação de 3200 rpm, por 10 min. Conforme a Equação (2).

$$[\text{Conc.}] \% = \frac{V_{\text{creme}}}{V_{\text{total}}} * 100 \quad (2)$$

2.3 Determinações em dorna

Dornas são tanques nos qual o mosto é submetido ao processo fermentativo, sendo transformados em vinho (substância a ser destilada).

2.3.1 Determinação de pH

Seguir conforme procedimento 2.1.2.

2.3.2 Determinação Álcool °GL

Seguir conforme procedimento 2.2.2.

2.3.3 Determinação Concentração Levedo

Seguir conforme procedimento 2.2.3.

2.3.4 Determinação ART

Adicionou-se 0,2 g de oxalato e 1,0 g de celite em 100 mL da amostra retirada da centrífuga a 3200 rpm, adicionou-se 10 mL em balão volumétrico de 200 mL, com 20 mL de ácido clorídrico 0,75 N, e levou-se para micro-ondas, por aproximadamente 1 minuto, ou até a amostra entrar em ebulição, retirou-se a amostra, resfriando-a em água corrente com posterior neutralização com com fenolftaleína 1%, e completou-se o balão com água destilada. Determinou-se o padrão de açúcar invertido para cálculo da Equação (3), adicionando 10 mL da amostra padrão em um balão de 100 mL, e retirando uma amostra de 10 mL adicionada em um balão de 200 mL. Numerou-se 9 tubos:

- 1,2,3: Amostra com água destilada;
- 4,5,6: Padrão Açúcar Invertido;
- 7,8,9: Amostra.

Colocou-se os tubos em banho de ebulição, aquecendo-os até que a temperatura dos tubos se igualasse (2 a 3 minutos), adicionou-se com auxílio do dispense-te 1 mL do reativo de Somogy em cada tubo, sem tirá-los da ebulição e deixou-se os mesmos durante 15 minutos. Esfriou-se em água corrente. Colocou-se em cada tubo 1 mL do reativo de Nelson. Agitou-se imediatamente. Colocou-se em cada tubo 7 mL de água destilada e agitou-se bem. Deixou-se 5 minutos em repouso com posterior realização da leitura em espectrofotômetro, HACH, modelo DR 5000, a 535 nm.

$$ART\% = 0.1 * \frac{L_{amostra} - L_{branco}}{L_{padrão} - L_{branco}} \quad (3)$$

2.3.5 Determinação Microscopia

Transferiu-se 5 mL de uma amostra de vinho bruto para tubo de ensaio, adicionando-se papaína, homogeneizou-se, e aguardou-se 5 minutos, diluiu-se a amostra em água destilada, adicionou-se 1 mL da amostra diluída em 1 mL de solução corante, preparou-se a câmara de Neubauer, cobrindo a superfície espelhada com uma lamínula, transferindo o volume de amostra até preencher a câmara de Neubauer, observou-se ao microscópico, Nikon, modelo Eclips E 200, pela objetiva de imersão 100x, quantificou-se células vivas, mortas e brotos presentes nos retículos centrais dos 25 quadrículos. Para diluição da amostra: procurou-se ajustar a lâmina para a faixa de menor erro da metodologia (300 a 500 células totais), adicionou-se 1 mL de vinho bruto diluído em 19 mL de água destilada, posteriormente adicionou-se 1 mL de corante. Conforme a Equação (4).

- 1º Diluição: diluiu-se a amostra de vinho em água;
- 2º Diluição: homogeneizou-se partes iguais da amostra diluída e corante.

$$Diluição = (1^a \text{ diluição}) * (2^a \text{ diluição}) \quad (4)$$

2.3.5.1. Determinação Viabilidade

Seguir conforme procedimento 2.3.5. e a Equação (5).

$$\%Viabilidade = \frac{Células_{viáveis}}{(Viáveis + Não - viáveis)} * 100 \quad (5)$$

2.3.5.2. Determinação Brotamento

Seguir conforme procedimento 2.3.5. e a Equação (6).

$$\%Brotamento = \frac{Brotamento_{viáveis}}{(Células_{viáveis})} * 100 \quad (6)$$

2.3.6. Determinação Bastonetes

Foi utilizado papaína para a contagem em vinho, aguardando 5 minutos para que a amostra 3:5 (bastonetes/campo) fosse diluída. Foram misturadas partes iguais da amostra diluída e da solução corante, agitando e transferindo 0,003 mL para uma lamínula 22x22 mm. Logo após, observou-se ao microscópico, contando as células não coradas (viáveis), sendo importante ressaltar que não foram contados os bastonetes de coloração azul. Utilizou-se 50 campos para contagem de vinho. O cálculo para

determinação de bastonetes foi realizado conforme Equação (7).

$$\frac{\text{Bastonetes}}{\text{mL}} = \frac{\text{Bast}}{\text{Campos}} * \frac{1}{V_{\text{amostra}}} * \text{DIL} * \text{FM} \quad (7)$$

2.4 Determinações em dorna volante

Dornas volante são reservatórios de vinho delevedurado, enviado para coluna de destilação.

2.4.1 Determinação Álcool ° GL

Seguir conforme procedimento 2.2.2.

2.4.2 Determinação Concentração Levedo

Seguir conforme procedimento 2.2.3.

2.5 Em Centrífugas

São equipamentos que utilizam força centrípeta para separar o fermento (creme), do vinho enviado para coluna de destilação. O fermento é recuperado na cuba até ser enviado para outra dorna para realizar a fermentação.

2.5.1 Determinação Concentração Levedo

Seguir determinação de creme conforme procedimento 2.2.3.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo foi desenvolvido em processo descontínuo (batelada), que segundo AMORIM (2005), é o processo utilizado em 85% das destilarias do Brasil, cujo sistema batelada é conhecido também como *Melle–Boinot*, como pode ser observado na Figura 1. Este processo é o responsável por grandes avanços em fermentações alcólicas.

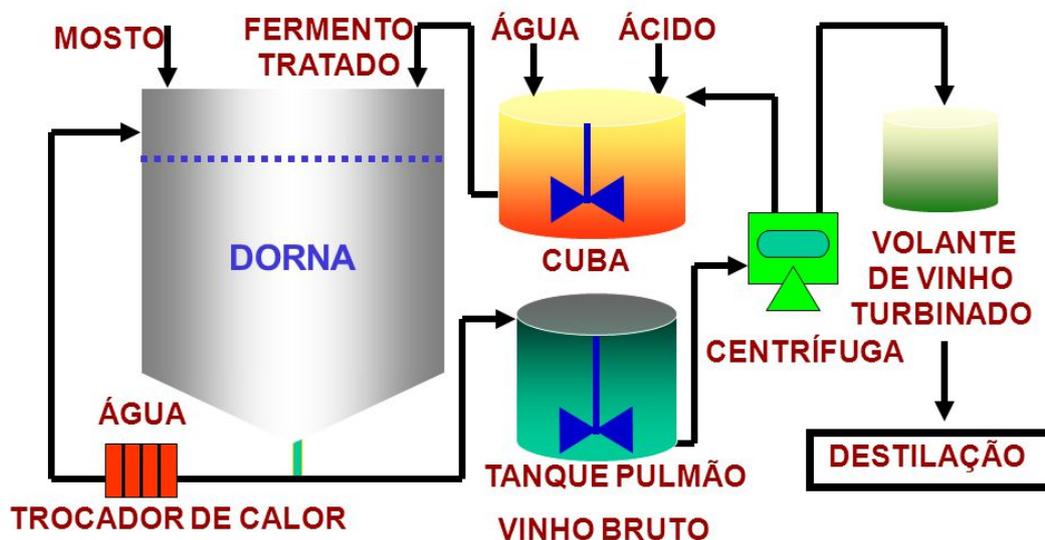


Figura 1 – Fluxograma de fermentação alcoólica, descontínua *MelleBoinot*.

Fonte - (MARQUES, 2012)

O processo fermentativo iniciou-se com a alimentação do “leite de leveduras” em alta concentração proveniente das cubas, conforme Figura 1, que são tanques de tratamento das leveduras, cujos parâmetros principais a serem controlados para uma fermentação com alto rendimento são: a concentração das leveduras e o pH. Segundo OLIVEIRA (2010), a concentração de leveduras nas cubas deve ser alta em torno de 45 a 50 %, pois a proporção de água adicionada nas cubas é de 1:1. Os resultados obtidos em nossa amostra estão todos descritos na Tabela 1.

Análises	Dorna	Cuba	Mosto	Creme
pH	4,92	2,66	5,48	
Temperatura °C	33	30	29	
Concentração %	14,66	46,6		66,66
Álcool %	10,12	4,80		
°BRIX			22,19	
ART %	0,28			
Viabilidade %	91,84			
Brotamento %	5,49			
Bastonetes ml ⁻¹	5,4x10 ⁶			

Tabela 1 – Resultados analíticos, para controle de fermentação alcoólica em indústria alcooleira, coletados da CMAA - Unidade Vale do Tijuco, Safra 2017/2018.

Fonte - Acervo dos Autores, (2017).

É possível observar com os resultados obtidos demonstrados na Tabela 1, que os parâmetros exigidos foram alcançados. Nas cubas também são adicionados ácido sulfúrico até pH de 2,5 com o objetivo de reduzir a sua carga microbiana garantindo menor consumo de antibióticos que são produtos com preço de mercado elevado (OLIVEIRA, 2010). O pH da cuba determinado foi de 2,66, cujo pH estava próximo ao adequado, aumentando a viabilidade. A quantidade de bastonetes/mL estava

controlada $5,4 \times 10^6$, excluindo a formação de flocos que são causados pela aglomeração das bactérias, atrapalhando o processo fermentativo reduzindo a velocidade da fermentação, (CHERUBIN, 2003). Ver Figura 2.

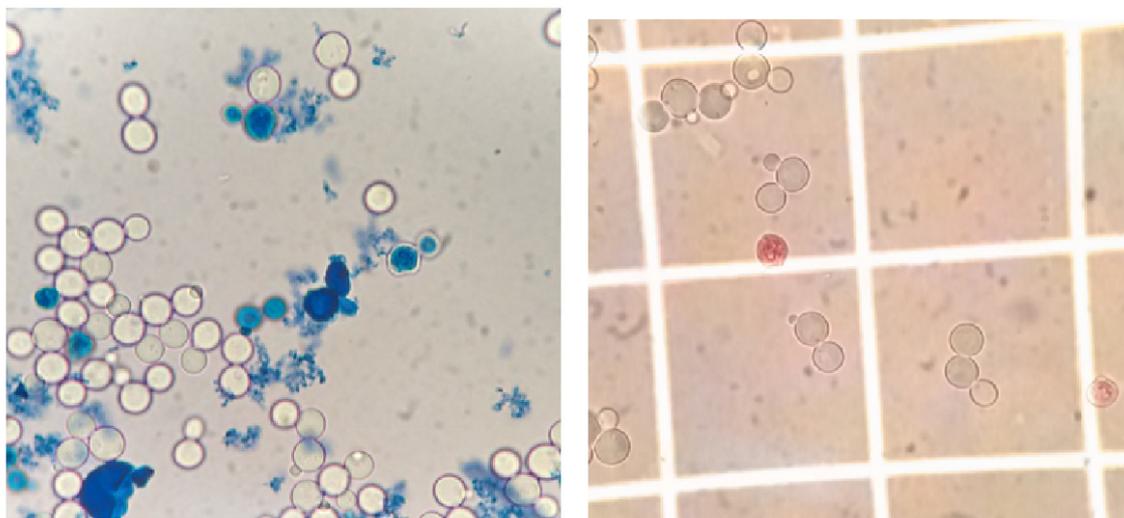


Figura 2 – Determinação de bastonetes em lâmina e determinação de viabilidade e brotamento em câmara de Neubauer.

Fonte - Acervo dos Autores, (2017).

Nas dornas alimentou-se também o mosto como demonstrado na Figura 1, sendo que as análises mais importantes nesta etapa são pH e °BRIX, o pH é de suma importância, pois caldos com pH muito baixo, indicam inversão de sacarose e elevados teores de contaminação bacteriana que são fatores prejudiciais para o processo fermentativo, sendo que o pH da amostra estava favorável. Já o °BRIX determina-se a quantidade de açúcares na solução de mosto, cuja alta concentração de mosto é estudada e desejada nos processos de fermentação, pois reduzem a quantidade de energia gasta em destilação e volume de efluentes (BAI, 2007). No entanto elevados teores de açúcares dificultam o brotamento que é prejudicial ao crescimento das leveduras, diminuindo a viabilidade (BANKCOVA et. al., 1999). Contudo segundo BARBOSA (2016), o teor açúcares deve ser de no máximo 16 °BRIX, cujo resultado obtido na nossa amostra foi de 22,19 °BRIX, resultados este muito acima dos parâmetros especificados em literatura, com isso efetuou-se um cálculo, demonstrado na Equação (8), para diluição do mosto, onde em cada 1000 litros de mosto foram adicionados aproximadamente 387 litros de água.

$$\text{VOLUME TOTAL} = \text{VOL CALDO} \times \frac{\text{BRIX MOSTO} - \text{BRIX DESEJADO}}{\text{BRIX DESEJADO}}$$

Após a alimentação de mosto com percentual de açúcares e de fermento ideal

nas dornas, inicia-se a fermentação, sendo a *Saccharomyces Cerevisiaea* levedura responsável pelo processo. Segundo AMARAL (2009), estas leveduras fermentam bem em temperatura de 26 a 33°C e tem melhor atividade com pH de 4 a 5. Tanto o pH quanto a temperatura estavam dentro dos parâmetros ótimos de operação conforme demonstrado na Tabela 1. A *Saccharomyces Cerevisiae* realiza a fermentação do açúcar com o objetivo de adquirir energia química necessária à sua sobrevivência, liberando o etanol e CO₂, que é formado pelas leveduras a partir de monossacarídeos, sendo necessário decompor a sacarose, (C₁₂H₂₂O₁₁), em glicose e frutose, sendo esta a reação principal. Na fermentação alcoólica estes microrganismos fornecem a enzima invertase que hidrolisa a sacarose, dada pela Figura 3 (SOUZA, 2009).

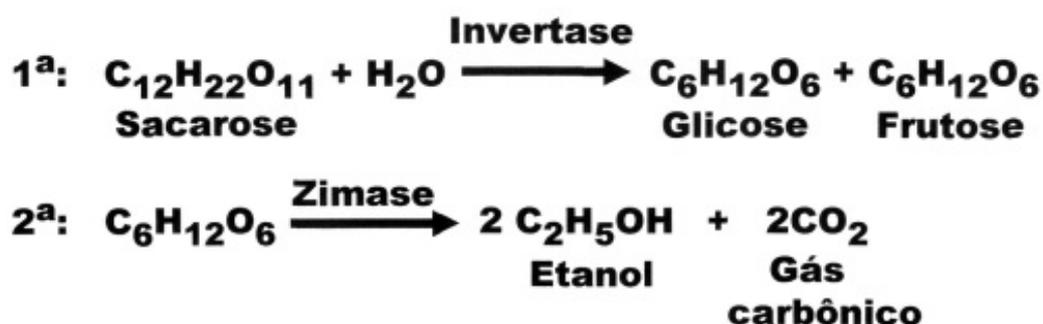


Figura 3 – Reação de produção de etanol, utilizando levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

Fonte - (SANTOS, 2011).

Como o pH, a concentração de leveduras e a temperatura, estavam nos parâmetros especificados, a produção de etanol foi alta de 11,12 (v/v), cujo teor normalmente para fermentações bem controladas são de 10 a 12 (v/v), (PULIGLUNDA, 2011). Todos esses controles refletem diretamente na eficiência da fermentação, sendo que o rendimento teórico para a produção de etanol é de 0,511 g de etanol/g de açúcares redutores totais (ART) consumidos (DARÉ, 2008). A amostra estudada relevou um teor de açúcares redutores totais de 0,28 % que é denominado como perda, ou seja, todo esse açúcar não foi convertido em etanol, pois as quedas na eficiência fermentativa decorreram de uma alteração na estequiometria do processo, levando à formação de produtos secundários (especialmente glicerol e ácidos orgânicos) (LIMA et al., 2001). Após o término da fermentação, com duração de 11h e 15min, todo o conteúdo da dorna é transferido para as centrífugas. A concentração do creme de leveduras que se separou das centrífugas foi de 66,66%, sendo que este creme foi depositado nas cubas, onde foi diluído em água até uma concentração ideal de 45% e passou pelo tratamento ácido, para eliminação de bactérias, posteriormente retornou-se para as dornas, onde foi adicionada uma nova carga de mosto para um novo ciclo fermentativo. Cerca de 90% das leveduras são reaproveitadas de uma fermentação para outra e esse processo de reciclo permanece durante todo o período da safra, se repetindo de 2 a 3 vezes por dia (MISSAWA, 2009).

De acordo com MISSAWA (2009), após a centrifugação, o vinho (fermentado de cana sem as leveduras) é enviado para a dorna volante, de onde segue para as colunas de destilação para separação do etanol, vinhaça e óleo fúsel.

4 | CONCLUSÃO

Ao final deste trabalho foi possível concluir que o termo fermentação é utilizado para definir um processo químico baseado em reações químicas na presença de enzimas sendo que a fermentação alcoólica é realizada por fungos leveduriformes, cuja fermentação é ocasionada pela presença de açúcares, principalmente glicose. Vários estudos demonstraram que todo o controle operacional deve ser feito interruptamente e sem alterações bruscas, para que as leveduras não sofram estresses, causando queda na viabilidade e rendimento.

Os resultados analíticos demonstraram uma viabilidade e teor alcóolico da amostra de vinho alta, com baixa perda em ART (Açúcares Redutores Totais). Portanto nota-se a importância dos resultados analíticos para correção no processo industrial, sendo que para cada processo fermentativo existem controles para que elas ocorram como o esperado, e estudá-los antes de iniciar qualquer tipo de fermentação, aumenta a produção seja ela industrial ou em pequenas escalas.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, H.V.; LEÃO, R.M. **Fermentação alcoólica: ciência e tecnologia**. Piracicaba: Fermentec, 2005. 448p
- AMARAL, Flávia Silvério. **Influência conjunta do pH, temperatura e concentração de sulfito na fermentação alcoólica de mostos de sacarose**. Universidade Federal de Uberlândia – MG, 2009. Disponível em: < <http://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/548/1/Influ%C3%AanciaConjuntaPh.pdf> > Acesso em 20/04/2017.
- ANDRIETTA, M.G.S.; STECKELBERG; C.; ANDRIETTA, S.R. **Bioetanol – Brasil, 30 anos na vanguarda**. Multiciência, Construindo a História dos Produtos Naturais, São Carlos v. 7, p. 1-16, 2006.
- AQUARONE, Eugênio. BORZANI, Walter. SCHIMIDELL, Willibaldo. LIMA, Urgel Almeida. **Biotecnologia industrial vol.2 e 3**. 1a edição. Editora: Edgard Blucher São Paulo – SP, 2001.
- BANKOVA, V.; MARCUCCI, M.C.; SIMOVA, S. et al. **Antibacterial diterpenic acids from Brazilian propolis**. Zeitschrift fur Naturforschung, v.51, n.5-6, p.277-280, 1996.
- CHERUBIN, Rudimar Antonio. **Efeitos da viabilidade da levedura e da contaminação bacteriana na fermentação alcoólica**. 2003, 124p. Tese doutorado, Escola Superior Luiz de Queiroz – Esalq, Universidade de São Paulo, Piracicaba - SP, 2003.
- DINIZ, S. C.; TACIRO, M. K.; GOMEZ, J. G. C.; PRADELLA, J. G. D. C. **HighCell-Density Cultivation of Pseudomonas putida IPT 046 and Medium-Chain-Length Polyhydroxyalkanoate Production From Sugarcane Carbohydrates**. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 119, p.51-59, 2004.
- LI, Y.; ZHAO, Z.; BAI, F. **High density cultivation of oleaginous yeast Rhodosporidiumtoruloides**

Y4 in fed-batch culture. Enzyme Microb. Tech., v. 41, p. 312-317, 2007.

LIMA, U.A. **Biotecnologia industrial: Processos fermentativos e enzimáticos.** São Paulo: Blucher, 2001. v.3

MISSAWA, S. K. **Modificação de linhagens industriais de Saccharomyces cerevisiae para o aumento da produtividade de álcool e floculação condicional.** 2009. Tese. Doutorado. Disponível em: Acesso em: 11 fev. 2017.

PULIGUNDLA, P.; **Very high gravity (ACA), ethanolic brewing and fermentation: A research update.** Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, Hampshire, v. 38, p. 1133 – 1144, 2011.

VILLEN, R. A. Mauá: **Biotecnologia – Histórico e Tendências.** Escola de Engenharia de Mauá. Apostila, 2009.

UTILIZAÇÃO DE ALGORITMOS GENÉTICOS PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESLIGNIZAÇÃO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Isabelle Cunha Valim

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ

Anna Alves da Silva Vieira

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ

Vinnicius Ferraço Brant

Instituto SENAI de Inovação Química Verde
Rio de Janeiro – RJ

Alex Queiroz de Souza

Instituto SENAI de Inovação Química Verde
Rio de Janeiro – RJ

Ana Rosa Fonseca de Aguiar Martins

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ

Cecília Vilani

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ

Brunno Ferreira dos Santos

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ

RESUMO: Este trabalho tem como objetivo a construção de um modelo matemático otimizado por algoritmos genéticos (GA) para a predição do teor de lignina residual quantificado no processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Uma análise de variância

(ANOVA) foi desenvolvida para avaliar a qualidade do modelo de direcionamento obtido. Os experimentos foram realizados seguindo um planejamento experimental, onde as variáveis a serem avaliadas foram temperatura (25 a 60°C), concentração de H_2O_2 (2 a 15%) e pH (10 a 13). O modelo matemático polinomial apresentou R^2 de 96,3%, se mostrando satisfatório para a predição. As superfícies de respostas construídas foram essenciais na visualização das interações entre as variáveis do processo, indicando que as condições ótimas para minimização do teor de lignina residual na biomassa são 60°C, 15% de H_2O_2 e pH de 11,5.

PALAVRAS-CHAVE: Bagaço da Cana-de-Açúcar, Inteligência Artificial, Otimização.

ABSTRACT: This work aims the construction of a mathematical model optimized by genetic algorithms (GA) for the prediction of residual lignin content quantified in the process of delignification of sugarcane bagasse using hydrogen peroxide (H_2O_2). An analysis of variance (ANOVA) was developed to evaluate the quality of the targeting model obtained. The experiments were performed following an experimental design, where the variables to be evaluated were temperature (25 to 60°C), concentration of H_2O_2 (2 to 15%) and pH (10 to 13). The polynomial mathematical model

presented a R^2 of 96.3%, which was satisfactory for the prediction. The constructed response surfaces were essential in visualizing the interactions among the process variables, indicating that the optimum conditions for minimizing the residual lignin content in the biomass are 60°C, 15% of H_2O_2 and pH 11.5.

KEYWORDS: Sugarcane Bagasse, Artificial Intelligence, Optimization.

1 | INTRODUÇÃO

O bagaço da cana-de-açúcar é uma biomassa vegetal que apresenta muito potencial de reutilização devido à sua estrutura formada por celulose, hemicelulose e lignina. O processo de pré-tratamento com H_2O_2 leva à extração de lignina da biomassa, viabilizando o acesso às outras frações constituintes em processos fermentativos posteriores, a fim de se obter produtos de maior valor agregado. Com a demanda de processos mais eficientes, de baixo custo e menor impacto ambiental, se faz necessária a utilização de ferramentas computacionais para atingir soluções ótimas. Nesse contexto, é importante destacar a relevância de se construir um modelo matemático de direcionamento que aponte adequadamente as condições que levem ao máximo rendimento do processo a ser estudado. Pappu e Gummati, 2017 utilizam redes neurais artificiais na construção de um modelo de predição da obtenção de xilitol em biorreator a partir de *Debaryomyces nepalensis*, onde algoritmos genéticos foram utilizados para encontrar os parâmetros ótimos do modelo, a fim de se maximizar a produção de xilitol. Ao contrário dos métodos clássicos que utilizam o gradiente da função para achar seu máximo, quase sempre local, os algoritmos genéticos não ficam estagnados nesse ponto, levando à otimização para um ponto de máximo global do problema. É importante enfatizar que a metodologia para quantificação de lignina residual na biomassa é demorada, levando mais de 48h para obtenção da resposta e que na literatura não há muitos estudos com relação a modelos polinomiais de direcionamento, a fim de se minimizar o teor de lignina residual nesse processo. Dessa forma, a construção de um modelo otimizado capaz de predizer esse resultado é de grande relevância.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Processo de deslignização da biomassa utilizando peróxido de hidrogênio alcalino

Os experimentos foram executados de acordo com um planejamento experimental para avaliar três variáveis independentes do processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar: temperatura (25 a 60°C), concentração de H_2O_2 (2 a 15%) e pH (10 a 13). Foram realizados 17 ensaios, em duplicata. O bagaço da cana-de-açúcar utilizado

nesse trabalho foi lavado em água corrente e seco em estufa a 45°C. A biomassa foi triturada, homogeneizada para um tamanho de partícula de 0,5 mm e armazenada em dessecador para uso posterior. O processo de extração da lignina presente na biomassa foi realizado conforme Valim et al. (2017).

2.2 Determinação de lignina residual na biomassa

Para determinar o teor de lignina residual na biomassa, foi utilizada a metodologia padrão NREL (60). A Equação (1) mostra o cálculo da porcentagem de lignina residual na biomassa, onde m_1 corresponde à massa do cadinho vazio e m_2 corresponde à massa do cadinho com o sólido filtrado. As análises também foram realizadas em duplicata, totalizando 68 respostas experimentais para o processo.

$$\% \text{ Lignina Residual} = \frac{(m_2 - m_1)}{0,3} \cdot 10 \quad (1)$$

2.3 Determinação do modelo otimizado por algoritmos genéticos

O modelo otimizado por algoritmos genéticos foi obtido com o uso do software MATLAB R2016b. Os dados adquiridos experimentalmente foram utilizados para a construção de um modelo conforme a Equação (2).

$$y = a_1 + a_2x_1 + a_3x_2 + a_4x_3 + a_5x_1x_2 + a_6x_1x_3 + a_7x_2x_3 + a_8x_1^{a_9} + a_{10}x_2^{a_{11}} + a_{12}x_3^{a_{13}} \quad (2)$$

No modelo, a variável de saída y é o teor de lignina residual presente na biomassa. x_1 , x_2 e x_3 representam as variáveis codificadas para efeitos lineares. x_{12} , x_{13} e x_{23} representam a interação entre as variáveis codificadas. Todos os parâmetros a_n foram determinados através da minimização da função objetivo, fazendo com que o teor de lignina residual obtido pelo modelo seja o mais próximo possível do teor de lignina residual obtida experimentalmente, conforme visto na Equação (3). A ordem do polinômio também foi otimizada.

$$F_{obj} = \sum (y - y_{exp})^2 \quad (3)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Temperatura, concentração de H_2O_2 e pH são fatores que influenciam diretamente o processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar. A Equação (4) descreve o modelo matemático otimizado a partir de algoritmos genéticos capaz de prever o teor de lignina residual na biomassa após o pré-tratamento com H_2O_2 .

$$y = 14 + 2,2124x_1 - 3x_2 - 0,4448x_3 - 0,0204x_1x_2 - 0,0977x_1x_3 + 0,1794x_2x_3 - 0,1267x_1^{1,4610} + 0,0628x_2^2 - 0,0638x_3^{1,5439} \quad (4)$$

O algoritmo genético utilizado na obtenção desse modelo apresentou uma população com 3.500 indivíduos com 2.000 gerações, taxa de crossover em 50%, taxa de migração em 40% e intervalo de migração em 10 indivíduos. A Tabela 1 apresenta a comparação entre os valores médios do teor de lignina residual experimental e predito pelo modelo polinomial.

Testes	Variáveis			Teor de lignina residual (%)	
	Temperatura (°C)	% H ₂ O ₂	pH	Experimental	Predito
1	32,1	4,6	10,6	19,37	17,75
2	52,9	4,6	10,6	21,31	18,65
3	32,1	12,4	10,6	14,25	12,41
4	52,9	12,4	10,6	9,18	9,99
5	32,1	4,6	12,4	12,27	12,13
6	52,9	4,6	12,4	7,29	9,36
7	32,1	12,4	12,4	9,31	9,30
8	52,9	12,4	12,4	7,53	3,22
9	25,0	8,5	11,5	10,70	11,61
10	60,0	8,5	11,5	6,13	7,42
11	42,5	2,0	11,5	18,98	18,71
12	42,5	15,0	11,5	7,22	9,13
13	42,5	8,5	10,0	17,21	16,41
14	42,5	8,5	13,0	8,09	6,08
15	42,5	8,5	11,5	7,64	11,27
16	42,5	8,5	11,5	10,70	11,27
17	42,5	8,5	11,5	9,28	11,27

Tabela 1 – Comparação entre o teor de lignina residual obtido experimentalmente e o predito pelo modelo desenvolvido a partir da utilização de algoritmos genéticos.

A Tabela 2 apresenta a ANOVA construída para avaliar a qualidade de predição do modelo de direcionamento desenvolvido. Para este estudo, o valor de F_{tabelado} é de 1,92 enquanto o $F_{\text{calculado}}$ é 107,86 para o nível de significância de 0,05. Isso significa que as variáveis estudadas no processo são significativas na predição do teor de lignina residual na biomassa. O coeficiente de correlação R^2 obtido na avaliação mostra que o modelo consegue explicar 96,3% das variações para as faixas de temperatura, concentração de H₂O₂ e pH em que o experimento foi realizado.

Variáveis do modelo	Soma dos Quadrados	GL	Quadrado Médio	F-valor
Coeficientes de regressão	2.558,47	13	196,81	107,86
Resíduos	98,53	54	1,82	
SQ total	2657,00	67		

Tabela 2 – ANOVA para avaliação do modelo de predição do teor de lignina residual.

A Figura 1 mostra os gráficos de superfície 3D que representam o modelo matemático. As interações entre as variáveis estudadas podem ser analisadas e se torna possível a obtenção das condições ótimas para o processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar.

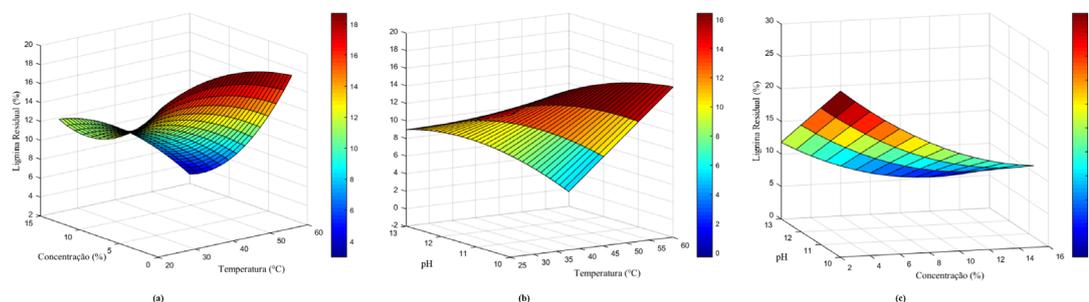


Figura 1 – Superfícies de respostas geradas a partir do modelo polinomial de direcionamento. Em (a) observa-se a interação entre as variáveis temperatura e concentração de H_2O_2 , em (b), a interação entre as variáveis temperatura e pH e em (c), a interação entre as variáveis concentração de H_2O_2 e pH.

Da Figura 1(a) é possível observar que o menor teor de lignina residual na biomassa ocorre em experimentos que apresentam maior temperatura e maior concentração de H_2O_2 . Da Figura 1(b), nota-se que a minimização da resposta do processo acontece em situações onde se observa altos valores de temperatura e pH. A Figura 1(c) confirma a necessidade da utilização de altos valores de concentração de H_2O_2 , mas o menor teor de lignina residual na biomassa é obtido com valores de pH em torno de 11,5.

4 | CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou a influência das variáveis temperatura, concentração de H_2O_2 e pH no processo de deslignização do bagaço da cana-de-açúcar. O modelo matemático otimizado por algoritmos genéticos obtido foi satisfatório, apresentando R^2 de 96,3%. As superfícies de respostas geradas foram adequadas na obtenção dos valores ótimos para avaliação dos parâmetros do processo e indicam que, para minimizar o teor de lignina residual na biomassa e maximizar a extração de lignina, a deslignização do bagaço da cana-de-açúcar deve ser realizada a uma temperatura de $60^\circ C$, concentração em 15% de H_2O_2 e pH 11,5.

REFERÊNCIAS

PAPPU S M J, GUMMADI S N. **Artificial neural network and regression coupled genetic algorithm to optimize parameters for enhanced xylitol production by *Debaryomyces nepalensis*** in bioreactor. *Biochem. Eng. J.*, v. 120, p. 136-145, 2017.

VALIM I C, FIDALGO J L G, REGO A S C, VILANI C, MARTINS A R F A, SANTOS B F. **Neural network modeling to support an experimental study of the delignification process of sugarcane bagasse after alkaline hydrogen peroxide pretreatment.** *Bioresour. Technol*, v. 243, p. 760-770, 2017.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE METILCELULOSE A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA

Luís Fernando Figueiredo Faria

Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena,
Departamento de Engenharia Química. Lorena – SP.

Cláudia dos Santos Salim

Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena,
Departamento de Engenharia Química. Lorena – SP.

Luís Gustavo Ferroni Pereira

Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena,
Departamento de Engenharia Materiais. Lorena – SP.

Elisângela de Jesus Cândido Moraes

Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena,
Departamento de Engenharia Química. Lorena – SP.

RESUMO: O bagaço de cana-de-açúcar, quando fracionado em seus componentes principais, pode ter diferentes aplicações o que está diretamente relacionado ao conceito de Biorrefinaria, o qual integra processos de conversão para produzir uma gama de produtos a partir de biomassas. O objetivo desse trabalho foi produzir e caracterizar metilcelulose, um derivado químico possível

de ser obtido a partir da fração celulósica do bagaço, que pode ter aplicações importantes nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e de construção civil, devido a sua ação como espessante, emulsificante e estabilizante. Para a síntese deste material inicialmente realizou-se um processo de mercerização a partir da celulose previamente purificada e, em seguida, a celulose mercerizada foi eterificada utilizando sulfato de metila como agente substituinte e acetona como solvente. A reação foi repetida, totalizando 2 ciclos de 1,5 horas. Por fim, o material foi neutralizado, lavado e seco. Após caracterização e comparação com produtos comerciais, constatou-se que foi possível produzir metilcelulose a partir de celulose segregada e purificada provinda de bagaço de cana, demonstrando um potencial aumento no valor agregado deste material.

PALAVRAS-CHAVE: Metilcelulose, bagaço de cana-de-açúcar, eterificação.

ABSTRACT: Sugarcane bagasse fractionated into its main components can have different applications, and is directly linked to the concept bio-refinery, which integrates conversion processes to produce a range of products from biomasses. The objective of this work was to produce and characterize methylcellulose, a chemical derived from the cellulosic fraction of bagasse, with applications in food,

pharmaceutical and construction industries, due to its action as a thickener, emulsifier and stabilizer. For the methylcellulose synthesis initially performed a mercerization process from previously purified cellulose and then the mercerized cellulose was etherified using methyl sulfate as a substituent agent and acetone as solvent. The reaction was repeated, totaling 2 cycles of 1.5 hours. Finally, the material was neutralized, washed and dried. After characterization and comparison with commercial products it was possible to verify the methylcellulose obtained from segregated and purified cellulose bagasse, demonstrating a potential increase in the value added of this material.

KEYWORDS: Methylcellulose, sugarcane bagasse, etherification.

1 | INTRODUÇÃO

A sociedade tem buscado oportunidades de crescimento estruturadas em uma economia sustentável com base em fontes renováveis. O conceito de Biorrefinaria vem se difundindo e mostra que biomassas lignocelulósicas apresentam potencial para substituição de parte dos recursos fósseis na produção industrial dos setores energéticos e não energéticos (CHERUBINI, 2010). Segundo Rabelo *et al.* (2011) uma Biorrefinaria integra os processos de conversão de biomassa para produzir combustíveis, energia elétrica e produtos químicos a partir de biomassas. Neste contexto, uma fonte de biomassa importante no cenário brasileiro é a cana-de-açúcar. Atualmente, o país é o maior produtor desta cultura, seguido por Índia e China. As usinas sucroalcooleiras frequentemente se retroalimentam utilizando o bagaço como fonte de energia por cogeração. Não obstante, a quantidade de bagaço gerado é maior que suas necessidades energéticas, tornando o mesmo um excedente de produção (ALENCAR, 2012; CONAB, 2015).

O bagaço de cana-de-açúcar tem como principais componentes celulose, hemicelulose e lignina. Quando fracionados, esses materiais podem ter diferentes aplicações. A partir da celulose é possível obter um derivado químico celulósico, a metilcelulose (MC), o qual tem aplicações nas indústrias farmacêuticas, de construção civil, alimentícia, agindo como um aditivo químico espessante, estabilizante, emulsificante, etc. Esta substância forma soluções claras que gelificam com o calor e pode ser usada como um aditivo alimentar uma vez que fornece características similares à gordura, proporciona a redução da absorção de gordura em produtos fritos, dificulta a cremosidade por meio da formação de filme e viscosidade, aumenta a retenção de gás durante assamento, proporciona retenção de umidade e controle da distribuição de umidade em produtos de padaria, aumentando a vida útil dos mesmos (DAMODARAN *et al.*, 2010; PANDA, 2010).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O bagaço de cana in natura foi fracionado e sua porção de celulose foi purificada em condições otimizadas de acordo com Salim (2016) sendo utilizada como matéria-prima na síntese da metilcelulose. A metilação consistiu de uma mercerização inicial e posterior substituição nucleofílica de segunda ordem. Esta metilação foi conduzida de acordo com o método descrito por Kumar *et al.* (2012). Assim, 1,0 g de celulose purificada foi mercerizada usando uma solução de hidróxido de sódio a 50% durante 1 h a temperatura ambiente. O excesso da solução de NaOH foi removido e, em seguida, 9 mL de acetona foram adicionados juntamente com 3 mL de sulfato de metila $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ gota a gota. A reação foi mantida a 50°C com agitação suave e constante. Após 1,5 horas de reação o meio reacional foi separado por filtração à vácuo. Em seguida foi adicionada novamente outra porção de reagentes (sulfato de metila e acetona), mantendo as mesmas proporções anteriores por mais 1,5 horas. No final da reação o material foi neutralizado por uma solução de ácido acético a 10% e filtrado através de um cadinho poroso. Posteriormente a MC foi lavada com acetona e seca em estufa 60°C por 6 h. O material foi caracterizado pelas técnicas DRX, FTIR e TGA.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A MC sintetizada foi submetida às técnicas de caracterização por DRX, FIT e TGA. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 1 a 3.

Difratometria de raio X (DRX): Os difratogramas de raios-X da celulose purificada e da metilcelulose sintetizada estão apresentados na Figura 1. A linha azul apresenta a difração para a celulose, com um pico nítido em 2θ entre 22° e 23° atribuído à fase cristalina, devido ao arranjo molecular espacial típico da celulose (LI; RENNECKAR, 2011). O gráfico apresenta ainda dois picos em 2θ próximos a 16° e 34° que indicam as características difusas de uma fase amorfa (SILVA; MACHADO, 2014). A linha vermelha apresenta a difração para a metilcelulose. Por meio do gráfico observa-se a modificação química da celulose em decorrência do deslocamento do primeiro pico em 2θ para valores de baixo ângulo (menores que 15°). Segundo Rodrigues Filho *et al.* (2007), este deslocamento é atribuído à presença de grupos metoxilas ao longo da cadeia celulósica, sendo que quanto menor o ângulo, maior o grau de substituição da MC.

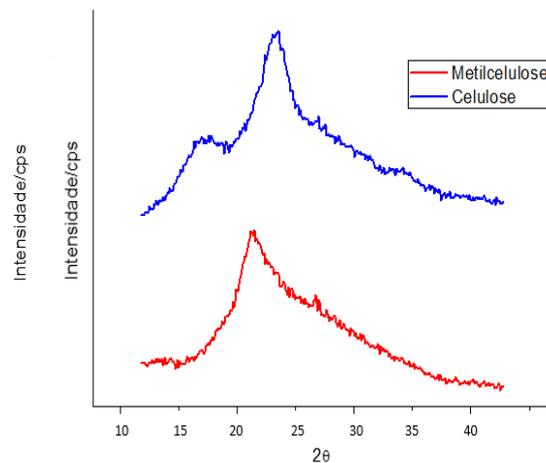


Figura 1 – Caracterização da metilcelulose por difratometria de raios X.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR): Os espectros obtidos para a análise de FTIR do bagaço de cana-de-açúcar in natura, celulose purificada e metilcelulose estão exibidos na Figura 2. As bandas em aproximadamente 1700 cm^{-1} são associadas a carbonilas (C=O), devido à presença de hemicelulose. Percebe-se que ele é mais marcante no bagaço in natura, diminui significativamente no espectro da celulose purificada e mantém-se no da metilcelulose. No espectro do bagaço, também é observado um pico menor em 1620 cm^{-1} , relacionado às duplas ligações (C=C) existentes na fração de lignina do material. Bandas na região de 1300 a 1000 cm^{-1} referem-se às ligações C-O, contidas nas três frações principais do material. O pico em 1155 cm^{-1} é relativo à deformação assimétrica de C-O-C, representando a presença de celulose e, pode ser observado seu destaque nos espectros da celulose purificada e metilcelulose. O espectro do bagaço de cana desse estudo foi comparado aos estudos de Miranda (2009), e o da celulose purificada com o da celulose comercial, apresentada nos estudos de Andrade *et al.* (2014). Percebeu-se a semelhança da presença e intensidade dos picos característicos por volta de 3400 , 2900 , 1300 e 1100 cm^{-1} , comprovando a eficiência do branqueamento proposto nesse trabalho.

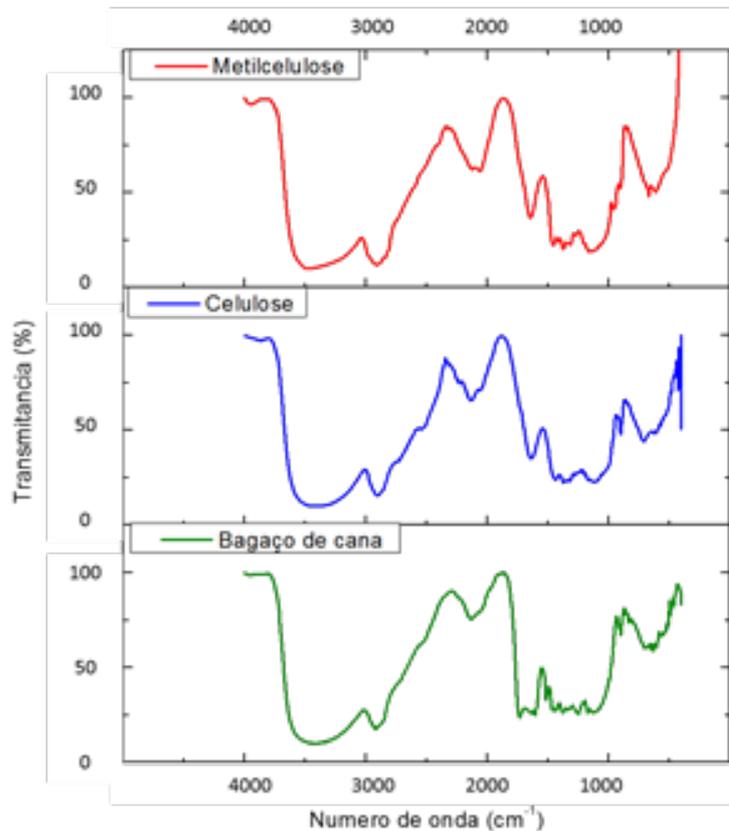


Figura 2 – Caracterização do bagaço de cana, da celulose e metilcelulose por FTIR.

Termogravimetria (TGA): As curvas termogravimétricas obtidas para o bagaço de cana in natura, celulose branqueada e metilcelulose encontram-se na Figura 3. Através destes gráficos observa-se em torno de 100°C a primeira perda de massa, a qual está ligada à perda de água. É possível observar que as três amostras possuem estabilidade térmica até próximo de 220°C. Segundo os estudos de Yang *et al.* (2007) e Liu *et al.* (2011), a hemicelulose se decompõe entre 220-315°C, a lignina entre 200-550°C e a celulose por volta de 327-450°C. Os autores também afirmam que a decomposição da lignina ocorre de maneira mais lenta quando comparada com a celulose. Os resultados obtidos nesse estudo apresentam coerência quando comparados aos dados da literatura. Sendo possível observar apenas para o bagaço de cana uma perda de massa de aproximadamente 34%, iniciada em 220°C, referente à hemicelulose e a lignina e, em seguida, uma perda de 48,7% relacionada à lignina e à celulose. Nos espectros da celulose e MC, por sua vez, a perda de massa é mais pronunciada e inicia-se a partir de 327°C, de quase 85% para a primeira e de 89% para a segunda, demonstrando que a presença de hemicelulose e lignina nesses materiais é quase nula. A curva termogravimétrica obtida no presente estudo apresentou características similares às da metilcelulose sintetizada e comparada à MC comercial por Rodrigues Filho *et al.* (2007) o que mostra que a síntese foi realizada de maneira eficiente.

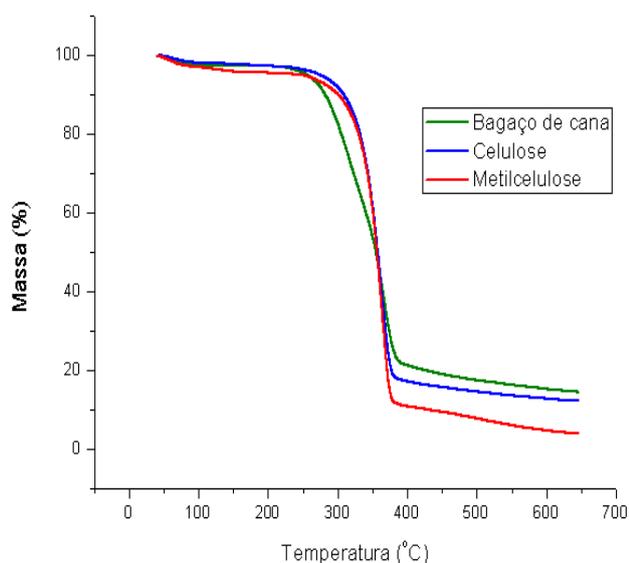


Figura 3 – Caracterização do bagaço de cana, da celulose e metilcelulose por termogravimetria.

4 | CONCLUSÃO

Através da condição de síntese proposta foi possível produzir metilcelulose a partir de celulose segregada e purificada provinda de bagaço de cana-de-açúcar, usando sulfato de dimetila em condições heterogêneas. Após caracterização e comparação do material com produtos comerciais foi comprovado à obtenção da metilcelulose com potenciais de aplicação e consequente agregação de valor a esta biomassa tão abundante no Brasil.

REFERÊNCIAS

ALENCAR, K. **Análise do balanço entre demanda por etanol e oferta de cana de açúcar no Brasil. 2012.** Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Escola de Economia de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 2012.

ANDRADE, J.C.F.; SILVA, V.L.; CARVALHO, L.S.; OLIVEIRA, K.G.; COSTA, G.I.Q.; SILVA, E.G.; CÂMARA, A.B.F.; SILVA, T.M.G.; LIMA, R.R.S.; CAMPOS, L.M.A. **Obtenção da celulose oriunda do bagaço da cana de açúcar (Saccharum Officinarum) e caracterização por FTIR/DRX.** In: 54º CBQ. 2014.

CHERUBINI, F. **The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals.** *Energy Conversion and Management*, v. 51, p. 1412–1421, 2010.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, v. 1 – Safra 2014/15, n.3 – Terceiro Levantamento, Brasília, p. 1-27, dez. 2014. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em 12 de janeiro de 2015.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema.** 4ª ed. Editora Artmed, 2010.

KUMAR, A.; NEGI, Y.S.; BHARDWAJ, N.K.; CHOUDHARY, V. **Synthesis and characterization of**

methylcellulose/PVA based porous composite. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, p. 1364-1372, 2012.

LI, Q.; RENNECKAR, S. **Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose I nanoparticles.** *Biomacromolecules*, v. 12, p. 650-659, 2011.

LIU, Q.; ZHONG, Z.; WANG, S.; LUO, Z. **Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.90, p.213-218, 2011.

MIRANDA, I.C. **Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar. 2009.** Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PANDA, H. **The complete book on gums and stabilizers for food industry.** Kamla Nagar - New Delhi: Editora Asia Pacific Business Press Inc, 106-E, 2010.

RABELO, S. C.; CARRERE, H.; MACIEL FILHO, R.; COSTA, A. C. **Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept.** *Bioresource Technology*, v. 102, p. 7887-7895, 2011.

RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; VIEIRA, J.G.; MEIRELES, C.S.; CERQUEIRA, D.A.; BARUD, H.S.; RIBEIRO, S.J.L.; MESSADDEQ, Y. **Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, p. 205-210, 2007.

SALIM, C. S. **Otimização do branqueamento do bagaço de cana para a obtenção de metilcelulose.** 2016. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, 2016.

SILVA, M.K.; MACHADO, N.R.C.F. **Influência da antraquinona no tempo e temperatura de cozimento de Eucalyptus grandis.** In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Florianópolis, 2014.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. **Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis.** *Fuel*, v.86, p.1781-1788, 2007.

ESTUDO CINÉTICO DA PRODUÇÃO DE HIDROMEL PELAS CEPAS *Saccharomyces cerevisiae* LALVIN 71B 1122 E *Saccharomyces bayanus* RED STAR PREMIER BLANK

Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato

Universidade Salvador, Escola de Arquitetura,
Engenharia e TI

Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-
graduação em Engenharia Química

Salvador – Bahia

Lucas Gois Brandão

Universidade Salvador, Escola de Arquitetura,
Engenharia e TI

Salvador – Bahia

Victor Hoffmann Barroso

Universidade Salvador, Escola de Arquitetura,
Engenharia e TI

Salvador – Bahia

RESUMO: O hidromel é uma bebida alcoólica muito apreciada em diversas culturas e teve um papel importante na história humana. Os primeiros relatos sobre essa bebida datam por volta de 1700 a 1100 anos a.c. No Brasil, a consumo de hidromel vem crescendo e com isso a necessidade desenvolver de estudos sobre essa bebida. Este trabalho visa avaliar a eficiência das leveduras *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b 1122 e *Saccharomyces bayanus* Red Star Premier Blank na produção de hidromel. Para isso foram realizados cultivos em batelada utilizando um fermentador de 1,5L e avaliado a evolução dos perfis de concentração de células, substratos e produto, como também

os parâmetros fermentativos de produtividade e fatores de conversão. A cepa que apresentou maior produtividade em biomassa ($0,0072 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$), em produto ($0,3635 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$), como também os maiores fatores de conversão ($Y_{X/S} = 0,0128$, $Y_{X/P} = 0,0280$ e $Y_{P/S} = 0,4576$) foi a *S. cerevisiae* Lalvin 71b-1122. Pela análise das curvas de ajustes foi possível concluir que é possível reduzir a concentração de açúcares iniciais como também o tempo de fermentação.

PALAVRAS-CHAVES: hidromel, cinética, *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b 1122, *Saccharomyces bayanus* Red Star Premier Blank .

ABSTRACT: Mead is an alcoholic beverage widely appreciated in many cultures and has played an important role in human history. The earliest reports on this drink date from about 1700 to 1100 years a.c. In Brazil, the consumption of mead is increasing and it is necessary that studies on this beverage be developed. This work aims to evaluate the efficiency of the yeasts *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b 1122 and *Saccharomyces bayanus* Red Star Premier Blank in the production of mead. For this, batch cultures were carried out in a 1.5L fermenter and the evolution of the cell, substrate and product concentration profiles was evaluated, as well as the fermentative parameters of productivity and conversion factors. The strain with the highest

biomass yield ($0.0072 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$), in product ($0.3635 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$), as well as the highest conversion factors ($Y_{X/S} = 0.0128$, $Y_{X/P} = 0.0280$ e $Y_{P/S} = 0.4576$) was *S. cerevisiae* Lalvin 71b-1122.

KEYWORDS: Mead, kinetic, *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b 1122, *Saccharomyces bayanus* Red Star Premier Blank

1 | INTRODUÇÃO

O hidromel é uma bebida alcoólica que contém entre 8 e 18% de álcool por volume, sendo produzido através da fermentação, realizada por leveduras (IGLESIAS *et al.*, 2014). Ao longo do processo de fermentação, as leveduras são afetadas por uma sucessão de condições de estresse que afetam sua viabilidade e eficiência de fermentação (BORGES, 2008). Entre as condições de estresse as mais relevantes são a alta concentração de açúcar, o baixo pH no mosto, a temperatura e, à medida que a fermentação progride, o acúmulo de etanol no meio fermentado (BORGES, 2008). É de suma importância utilizar uma levedura que, em meio às condições de estresse, possua uma boa eficiência na fermentação. Essa eficiência pode ser mensurada a partir de estudos dos parâmetros cinéticos da fermentação (VIEGAS, 2003).

O estudo da cinética dos processos é fundamental para o entendimento das transformações que ocorrem durante a fermentação, e tem o objetivo básico de quantificar a taxas de crescimento celular, de consumo de substrato e formação de produtos (VIEGAS, 2003). Dessa maneira, o estudo cinético se mostra vital nas tomadas de decisão para a produção de hidromel. Por exemplo, escolher um tipo de levedura baseado nesse estudo aumenta a eficiência do processo, diminuindo custos e otimizando a produção.

O campo da cinética de fermentação já vem sendo explorado. Gomes e Barradas (2013) teve como objetivo, comparar as leveduras *Saccharomyces cerevisiae* Fermol® Reims Champagne e ICV® D47 e descobrir em quais condições a fermentação apresenta os melhores resultados para otimização da produção de hidromel. Para isso foi comparado o consumo de substrato (glicose e frutose), crescimento populacional e produção de etanol, ácido acético e glicerol. Os autores concluíram que a cepa Fermol® Reims Champagne à uma temperatura entre 24°C e 29°C e uma concentração de sais entre 85 e 100 g.L^{-1} obteve os melhores rendimentos de etanol, bem como de ácido acético.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a cinética da fermentação alcoólica na produção do hidromel pelas cepas *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b 1122 e *Saccharomyces bayanus* Red Star Premier Blank.

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico do hidromel

Segundo a literatura arqueológica, a origem do hidromel provavelmente vem dos países Africanos, de onde logo foi levado para as regiões da bacia mediterrânea e para alguns países da Europa, desempenhando um papel importante nas antigas civilizações. Esses povos acreditavam que essa bebida, apreciada por nobres e deuses, forneceria imortalidade, conhecimento, virilidade, fertilidade e força (IGLESIAS *et al.*, 2014).

A primeira descrição sobre o hidromel foi citada no *Rigveda*, livros dos Hinos, a sua escritura foi por volta de 1.700 a 1.100 a.C., sendo o documento mais antigo da literatura hindu. Assim como este documento, houveram outros relatos sobre hidromel em outras regiões, como os escritores romanos *Lucius Junius Moderatus (Columella)* relata-se ao dedicar a agricultura, em seu livro *De re Rustica* (42 d.C.) e o naturalista *Plínio (Velho)*, em sua obra *Naturalis Historia* (77 d.C.), onde relata a utilização do mel para a produção do hidromel, descrevendo detalhadamente o processo tradicional da bebida (IGLESIAS *et al.*, 2014).

2.2 Legislação brasileira para hidromel

O hidromel, segundo o Decreto nº 6.871 de 4 de julho de 2009, "... é a bebida com graduação alcoólica de 4 a 14 % em volume, 20 °C, obtida pela fermentação alcoólica de solução de mel de abelha, sais nutrientes e água potável" (BRASIL, 2012). A Instrução Normativa nº 34 de 29 novembro de 2012 estabelece os parâmetros legais para o hidromel, além de ressaltar que não é permitido o uso de açúcar (sacarose) para a elaboração dessa bebida (BRASIL, 2012). De acordo com este instrumento legal, o hidromel pode ser classificado em seco ou suave, de acordo com a quantidade de açúcar na bebida, como mostrado na Tabela 1 (BRASIL, 2012). O hidromel em sua fermentação possui uma quantidade aceitável de ácido acético, comumente chamada de acidez volátil, o limite máximo aceito é de 20 mEq L⁻¹ (BRASIL, 2012). A acidez fixa, que corresponde aos ácidos tartárico, sulfúrico, cítrico entre outros, representam os ácidos que não são arrastados pelo vapor da água, e seu limite mínimo dentro da legislação é de 30 mEq L⁻¹ (BRASIL, 2012). Pode-se conferir que para a acidez total, proveniente dos ácidos orgânicos, onde seu valor é determinado pela soma da acidez fixa e a acidez volátil, tem-se um limite classificado pela legislação brasileira, que varia entre 50 a 130 mEq L⁻¹(BRASIL, 2012). A água usada para a produção de hidromel tem uma quantidade aceitáveis de cloro, tendo 0,5 o seu limite máximo em g L⁻¹. Na produção da bebida alcoólica é utilizada uma pequena quantidade de anidrido sulfuroso para aumentar o tempo de prateleira do produto, sendo que o máximo para hidromel é de 0,35 g L⁻¹ (BRASIL, 2012). As cinzas ou extrato seco total se referem a matéria orgânica e inorgânica não volátil tendo um limite mínimo de 1,5 g.L⁻¹ (BRASIL, 2012).

Enquanto o extrato seco reduzido é apenas o extrato seco total menos a quantidade de açúcares totais, tendo um limite mínimo de 7 g.L⁻¹ para o hidromel (BRASIL, 2012).

Parâmetros	Limite mínimo	Limite máximo	Classificação
Acidez volátil (mEq.L ⁻¹)	---	20	
Acidez fixa (mEq.L ⁻¹)	30	---	
Acidez total (mEq.L ⁻¹) ⁻¹	50	130	
Cloretos totais (g.L ⁻¹)	---	0,5	
Anidrido sulfuroso (g.L ⁻¹)	---	0,35	
Cinzas (g.L ⁻¹)	1,5	---	
Extrato seco reduzido (g.L ⁻¹)	7	---	
Gradação alcoólica (% v/v) a 20°C	4	14	
Teor de açúcar (g.L ⁻¹)	>3	≤3	Seco Suave

Tabela 1. Parâmetros legais para o hidromel.

Fonte: Instrução normativa nº 34 (Brasil, 2012).

2.3 Processo de produção do hidromel

O hidromel é produzido segundo as etapas apresentadas no fluxograma da Figura 1 e descritas nos itens subsequentes.

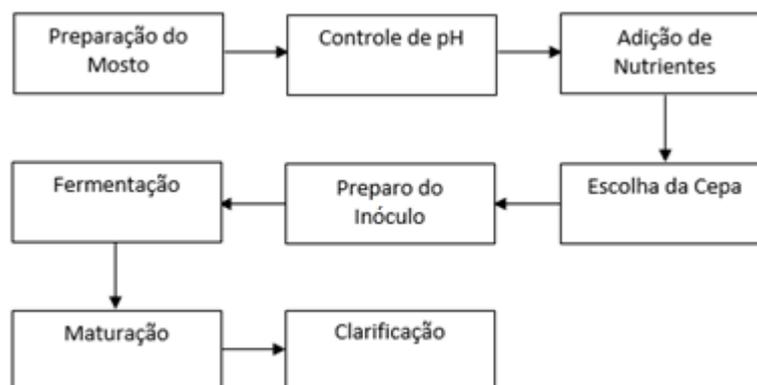


Figura 1. Fluxograma do processamento do hidromel (GOMES; BARRADAS, 2013).

2.3.1 Preparação do mosto

O mel é a principal matéria-prima na produção de hidromel, ele influencia diretamente nas características do mesmo (RAMALHOSA *et al.*, 2011). Entretanto, para se produzir hidromel, deve-se diluir o mel utilizando água para evitar complicações na fermentação (SROKA; TUSZYŃSKI, 2007). As diluições (mel:água) mais usuais são 1:0,5; 1:1; 1:2 e 1:3 (v/v). Nas misturas que contêm concentrações mais elevadas de açúcar (1:0,5 e 1:1) pode ocorrer a inibição da levedura, devido à elevada pressão osmótica. Dessa forma, é necessário fracionar a quantidade de mel antes do processo de fermentação (SROKA; TUSZYŃSKI, 2007). Caso o mel esteja cristalizado, pode

ser aquecido até 60 ou 65 °C para sua liquefação, antes da sua diluição em água.

2.3.2 Controle Do PH

É importante manter o pH do mosto entre 3,7 a 4,0 para iniciar a fermentação. Para isso são posto alguns aditivos como bicarbonato de potássio que irão regular essa faixa. Manter o pH na faixa ideal favorecerá o crescimento das leveduras e promoverá o equilíbrio da acidez fixa na bebida final (SCHMIDELL, 2001).

2.3.3 Adição de nutrientes

Mesmo com a quantidade nutricional do mel, sua composição não chega a ser suficiente para nutrir a levedura usada no processo de fermentação da bebida, logo há uma necessidade de incluir ingredientes para a eficácia da taxa de produção. Geralmente são utilizados tartarato de potássio, fosfato de diamônio, cloreto de amônia, bicarbonato de potássio, ácido cítrico entre outros sais que são utilizados não só para regulação do pH do processo mas também para nutrição da levedura devido à falta de nutrientes do mel (GUPTA; SHARMA, 2009).

2.3.4 Escolha da cepa

Existem vários tipos de leveduras que podem ser usadas para produção de hidromel, porém as cepas usualmente utilizadas são as de produção de vinho ou cerveja, visando garantir um sabor e aroma agradável a bebida (SCHULLER; CASAL, 2005). As mais comuns a serem utilizadas são as cepas da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, mas outras espécies como *Saccharomyces bayanus* também podem ser utilizadas devido aos resultados próximos na fermentação e de suas características como resistência ao álcool e capacidade de processar ácidos málicos (GUAN, 2013).

Existem empresas especializadas em oferecer cepas específicas para fermentação. As empresas LALVIN e Red Star tem uma variedade de cepas que podem ser escolhidas para produção de hidromel. Uma delas é a cepa *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b 1122 pois apresenta a capacidade de processar ácidos málicos, sua necessidade nutricional é baixa, sua fermentação pode ocorrer nas temperaturas de 15 a 30°C e durante a fermentação o mosto pode atingir um teor alcoólico de até 14%. Outra cepa de interesse para produção de hidromel é a *Saccharomyces bayanus* Red Star Premier Blank, que tem a capacidade de sobreviver a mostos altamente densos e alcoólicos, possui uma média necessidade nutricional, sua fermentação é de alta velocidade, a faixa de temperatura da fermentação é entre 15 a 30°C, e o mosto fermentado pode atingir 18% de teor alcoólico.

2.3.5 Preparo do inóculo

A liofilização é um processo que tem por objetivo estabilizar os produtos (diminuição da atividade de água) através de uma série de operações em que o material é submetido durante o processamento: congelamento, sublimação, secagem a vácuo e armazenagem do produto. Assim obtêm-se produtos de qualidade superior, fácil reconstituição (hidratação) e longa vida de prateleira (OETTERER, 2006). As empresas Lalvin e Red Star utilizam dessas técnicas para aumentar a vida útil de seus produtos. Entretanto é necessário a reidratação do fermento para realização da fermentação (LALVIN, 2001).

2.3.6 Fermentação

A fermentação alcoólica é um processo biológico no qual açúcares como a glicose, frutose e sacarose são convertidos em energia celular com produção de etanol e dióxido de carbono como resíduos metabólicos. Como este processo pode ser realizado sem a presença de oxigênio é considerado um processo anaeróbico. No processo fermentativo, é de suma importância conhecer todas as suas características como o comportamento da célula viva (substrato) que iremos utilizar, bem como o produto que queremos gerar a partir do substrato. Sendo assim, necessário ter total controle dos requisitos mínimos para que o bioprocessamento ocorra, como a esterilidade do meio, agitação e aeração empregada sem que ocorra o cisalhamento, temperatura, pH, nutrição e um rápido e eficiente sistema de limpeza (BENZ, 2011). Os biorreatores operam apenas com células vivas ou enzimas (microbiana, animais ou vegetais) que se comportam de maneiras diferentes mesmo com a utilização da mesma cepa, uma vez que pode ser influenciado pela sua via metabólica, o que irá alterar a produtividade e gerar diferentes produtos. O biorreator mais utilizado é o reator de tanque agitado (BENZ, 2011). O processo fermentativo geralmente é realizado a 18°C, usado geralmente a espécie *Saccharomyces cerevisiae* (GUPTA; SHARMA, 2009). Porém, segundo Iglesias *et al.* (2014) as produções mais rápidas são realizadas a 25°C. Todavia altas velocidades de reação nem sempre significa qualidade sensorial do produto. O tempo de fermentação pode durar até 80 dias dependendo das condições em que a levedura se encontra e da quantidade de álcool requerida (IGLESIAS *et al.*, 2014).

2.3.7 Maturação

Depois de fermentado, o hidromel é colocado em um estado de repouso para que entre em seu estado de maturação, onde a temperatura é reduzida, entre 0 a 5°C, para que os microorganismos entrem num estado de inatividade e possam se sedimentar para, posteriormente, serem separados da bebida (GUPTA; SHARMA,

2009). A maturação tem um tempo variado de duração, irá depender do tipo de hidromel produzido, sendo que, o hidromel tradicional necessita de um período de 2 a 8 semanas de maturação (GUPTA; SHARMA; 2009).

2.3.8 Clarificação

No hidromel após sua maturação, nem todas as partículas de levedura e materiais suspensos foram decantados, então é empregado o método de filtração e uso de agentes clarificantes. Diversos agentes podem ser aplicados, como a argila bentonita, para uma sedimentação de partículas insolúveis na bebida, permitindo uma clarificação do produto (GUPTA; SHARMA, 2009).

2.4 Cinética de processos fermentativos

O estudo cinético da fermentação alcoólica se mostra de suma importância para compreensão, otimização e ampliação de escala do processo fermentativo. Para isso é necessário quantificar a variação dos principais componentes do sistema ao longo do tempo de processo visando a geração das curvas de ajustes e o cálculo dos parâmetros cinéticos, como produtividades e fatores de conversão.

Para ser avaliada a produtividade em biomassa e em produto é necessário identificar o ponto de maior concentração dessas variáveis (X_m e P_m , respectivamente) no processo e comparar com o ponto inicial da produção (X_0 e P_0), e podem ser calculadas pelas Equações 1 e 2:

$$P_X = \frac{X_m - X_0}{t_f} \quad \text{Equação 1} \quad P_P = \frac{P_m - P_0}{t_{fp}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde t_f , t_{fp} não são necessariamente iguais. Considera-se que a concentração inicial do produto é desprezível frente ao seu valor final ou máximo, (SCHMIDELL *et al.*, 2001). Essas unidades são dadas em (massa) x (volume)⁻¹ x (tempo)⁻¹.

Outros parâmetros a serem analisados são os fatores de conversão, que correlacionam os valores de reprodução do microrganismo, o consumo de substrato e a formação de produto em um determinado tempo t de fermentação. Os quais são definidos pelas Equações 3, 4, 5:

$$Y_{X/S} = \frac{X - X_0}{S_0 - S} \quad \text{Equação 3} \quad Y_{X/P} = \frac{X - X_0}{P - P_0} \quad \text{Equação 4} \quad Y_{P/S} = \frac{P - P_0}{S_0 - S}$$

3 | METODOLOGIA

A metodologia aplicada no trabalho foi dividida em 5 etapas: limpeza dos materiais, preparação do mosto, preparo do inóculo, fermentação e as análises quantitativas. Essa última etapa é dividida em 3 sub-etapas que visam quantificar o teor de sólidos

solúveis, teor alcoólico e crescimento celular. As etapas de maturação e clarificação não foram incluídas, pois elas não interferem nos estudos cinéticos. A Figura 2 ilustra o fluxograma com as principais etapas do trabalho.

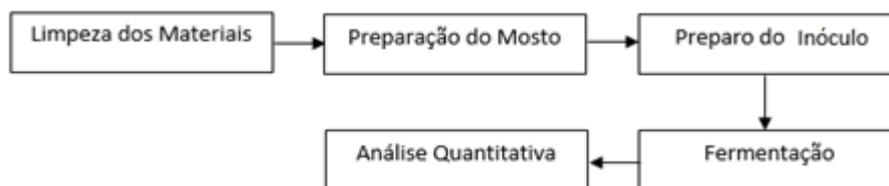


Figura 2. Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.

3.1 Limpeza dos materiais

Todos os equipamentos e materiais que entraram em contato com o meio de cultura e seus componentes ou a levedura foram devidamente lavados com detergente e água. Posteriormente à lavagem foi utilizado álcool 70% para limpar os equipamentos devido a sua capacidade bactericida e germicida (ROCHON-EDOUARD, 2004).

3.2 Preparação do mosto

Foi utilizado no processo o mel de abelha silvestre proveniente da região de Anguera na Bahia, o qual foi aquecido em banho maria até atingir a temperatura de 60°C. Nessa temperatura, a maioria dos microrganismos presentes no mel não sobrevive e seus nutrientes são conservados (PIATZ, 2014). A partir desse momento 250 mL do mel foi diluído em 1 litro de água mineral obedecendo à proporção de 1:3 (v/v) evitando assim trabalhar em elevada pressão osmótica (SROKA; TUSZYŃSKI, 2007). Nessa etapa não houve controle do pH e adição de nutrientes, pois o objetivo do trabalho é comparar a eficiência das cepas em um mesmo ambiente.

3.3 Preparo do inóculo

Foram utilizadas duas cepas a *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b 1122 e a *Saccharomyces bayanus* Red Star Premier Blank, as quais foram obtidas através da compra das respectivas empresas. As cepas estavam na forma liofilizada e foram reativadas segundo o procedimento a seguir. Antes da inoculação da levedura preparou-se uma solução de 50 mL composta por 34 mL de água mineral e 16 mL do mosto produzido na etapa anterior (LALVIN, 2017). Essa solução foi aquecida até atingir uma temperatura de 40°C, ideal para a levedura se desenvolver. Durante o aquecimento, foi pesado 0,312g da levedura liofilizada e quando a solução atingiu a temperatura ideal, a levedura foi adicionada. Depois disso, a reprodução da levedura se estendeu por um período de 20 minutos, sob agitação com um bastão de vidro (LALVIN, 2017). Esse procedimento foi realizado para as duas cepas estudadas.

3.4 Processo fermentativo

Foram realizados dois ensaios, cada um com uma cepa diferente. Dessa forma foram utilizados dois biorreatores de 1,5 litros para a fermentação aos quais foram instalados válvulas *Air Lock* (Figuras 3) para garantir a saída do CO_2 formado e evitar a entrada de O_2 na mistura (PIATZ, 2014). Foram adicionados 1,25 litros de mosto e 50 mL de inóculo no biorreator. Durante a fermentação, os biorreatores foram mantidos em uma incubadora da marca Sterilifer modelo SX 1.0 a uma temperatura de 22°C durante 192 horas para que as cepas tivessem uma boa taxa metabólica (GOMES; BARRADAS, 2013). Durante esse período foram retiradas amostras, em triplicatas, de 12 em 12 horas durante as primeiras 96 horas de fermentação. Depois desse período houve uma pausa de 48 horas até as próximas amostras serem retiradas com um intervalo de 24 horas até o final da fermentação. Essas amostras foram analisadas quanto ao teor de sólidos solúveis, etanol e concentração celular.



Figura 3. Tanque de fermentação utilizado para a produção de hidromel com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b 1122 (a) e *Saccharomyces bayanus* Red Star Premier Blank (b)

3.5 Análise quantitativa

3.5.1 Concentração celular

A quantificação da biomassa foi medida por densidade ótica e depois convertida em concentração utilizando uma curva de calibração construída com concentrações conhecidas da biomassa. Nos intervalos de tempo pré-determinados retirou-se amostras de 15 mL, as mesmas foram centrifugadas utilizando a centrífuga da marca INBRAS modelo ALB 32/15 4.0 durante 15 minutos a 3600 rpm, depois retirou-se o sobrenadante, que foi utilizado para as análises posteriores, e a biomassa foi

ressuspensa com água destilada. Repetiu-se esta operação duas vezes. As lavagens tem o objetivo de retirar parte das impurezas contidas na biomassa provenientes do meio fermentado. As amostras lavadas eram então ressuspensas em 15 mL de água destilada e homogeneizadas através de agitação vigorosa, com as quais eram lidas as absorvâncias, em um espectrofotômetro da marca Nova Instruments modelo UV-VIS no comprimento de onda de 600 nm, utilizando a água destilada como branco. Essa primeira leitura não podia ser superior a 0,5, caso isso ocorresse fazia-se as diluições com 5 mL de água destilada (TRIBOLI, 1989).

Para construção da curva de calibração adotou-se concentrações conhecidas de biomassa, concentrações estas obtidas por massa seca. A concentração celular com massa seca foi determinada com a última amostra de cada fermentação. Este método consiste em separar as células do meio, secá-las e pesá-las (TRÍBOLI, 1989). Dessa forma 15 mL da amostra do meio fermentado no tempo de 192h foi centrifugada por 15 minutos a 3600 rpm, o sobrenadante foi descartado e a massa foi ressuspensa em 15mL de água destilada, procedimento esse que foi repetido duas vezes. Depois do último procedimento o sobrenadante foi descartado e a amostra foi pesada (massa úmida), colocada na estufa a 105°C por 24 horas e pesada (massa seca). Com o valor da massa seca da amostra, a biomassa seca foi ressuspensa com água destilada e sua densidade ótica foi verificada. Essa etapa foi repetida 9 vezes, em cada uma delas houve uma diluição da amostra até se obter uma densidade ótica próxima de zero. Com esses pontos de densidade ótica, foi possível gerar uma curva (concentração *versus* densidade ótica) bem como sua equação. Para isso foi utilizado o programa Microsoft Excel 2010. De posse da equação, substituímos os valores de densidade ótica encontrada nas amostras anteriores para encontrar a concentração de células em gramas por litro.

3.5.2 Teor de sólidos solúveis

Para quantificar os açúcares presentes na amostra, foi utilizado 3 gotas do sobrenadante, obtido no item 4.5.1, e um Refratômetro de Bancada Digital ABBE marca Polax modelo Wya-2S. A quantidade de açúcares foi medida em o °Brix e posteriormente convertida em concentração através da correlação linear dada pela Equação 6 (TORRES NETO *et al.*, 2006),

$$CA = 10,13 * (°Brix) + 1,445 \quad \text{Equação 6}$$

Onde, CA corresponde à concentração dos açúcares presentes em gramas por litro.

3.5.3 Teor de etanol

O cálculo da porcentagem de álcool na mistura foi realizado de acordo com a

Equação 7.

$$ABV = (Densidade\ original - Densidade\ final) * 131,25 \quad \text{Equação 7}$$

Onde ABV (*Alcohol by volume*) corresponde à porcentagem de álcool por volume de mosto, a densidade original foi a densidade encontrada no tempo zero e a densidade final se refere a encontrada no tempo da amostragem. O valor de 131,25 foi obtido através de teste empírico segundo Piatz, 2014. Para obter o valor em g.L⁻¹, o valor ABV foi multiplicado pela densidade do etanol (789 g.L⁻¹)

Para encontrar a densidade da amostra foi utilizado o sobrenadante diminuindo, assim, a influência da levedura na análise. As densidades foram encontradas a partir do °Brix utilizando a Tabela 2.

°Brix	Densidade	°Brix	Densidade
26,1	1,1107	24,6	1,1037
23,9	1,1006	23,1	1,0969
22,3	1,0933	21,7	1,0906
21,1	1,0879	20,6	1,0857
20,2	1,0839	19,5	1,0807
18,5	1,0763	17,2	1,0706
15,9	1,065	15,4	1,0628
14,7	1,0598	14	1,0568
13,5	1,0547	12,1	1,0488
11,5	1,0463	10,8	1,0433

Tabela 2. Tabela de conversão de °Brix para Densidade reduzida (United States of America, 1981).

3.5.4 Cálculo dos parâmetros cinéticos

Nessa etapa foram calculados os parâmetros cinéticos da fermentação. A produtividade e os fatores de conversão foram calculados de acordo com as Equações 1, 2, 3, 4 e 5. Apresentadas no item 3.4. Para cálculo dos fatores de conversão levou-se em consideração os dados obtidos no ponto de máxima produção de biomassa, ou seja, no final da fase exponencial de crescimento celular.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Curvas de calibração para biomassa

As Figuras 4 e 5 apresentam dados referente a variação da concentração celular (X) em função da densidade ótica (DO) para as cepas *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b-1122 e *Saccharomyces bayanus* Red Star Premier Blank, respectivamente. Baseado nesses dados obteve-se as correlações entre essas duas variáveis e as respectivas equações.

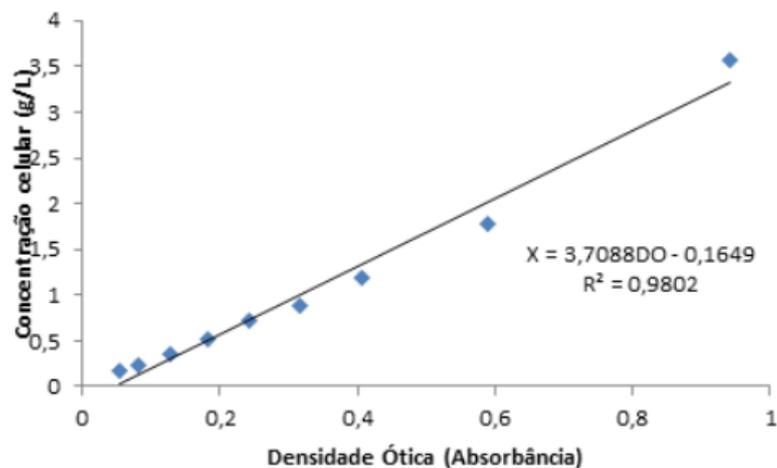


Figura 4. Curva de calibração para a cepa *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b 1122.

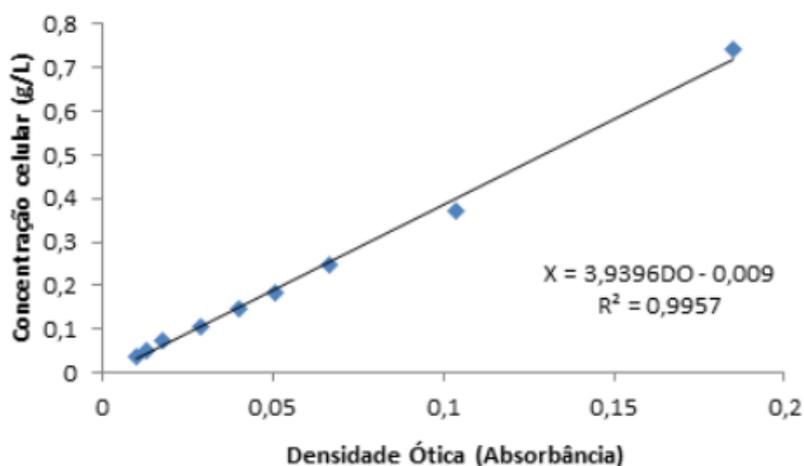


Figura 5. Curva de calibração para a cepa *Saccharomyces bayanus* Red Star Premier Blank.

4.2 Avaliação do desempenho

As Figuras 6 e 7 apresentam as curvas de ajustes com relação ao crescimento celular, a produção de etanol e ao consumo de substrato obtidas nas fermentações com as cepas *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b 1122 e *Saccharomyces bayanus* Red Star Premier Blank, respectivamente, em meio a base do mel de abelha silvestre proveniente da região de Anguera na Bahia.

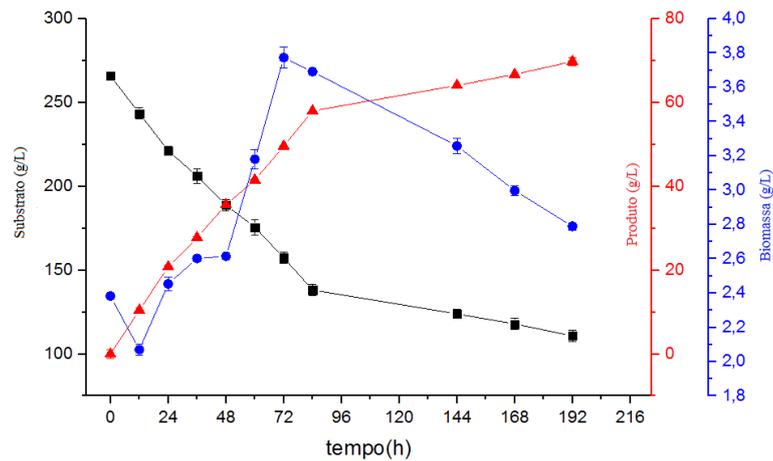


Figura 6. Variação da concentração celular (●), do consumo de substrato (■) e da produção de etanol (▲) ao longo do tempo de fermentação utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b 1122.

No progresso da fermentação da cepa Lalvin 71b-1122 (Figura 6), pode-se notar uma fase de lag entre 0 e 48 horas de fermentação, devido a uma adaptação da levedura ao mosto. Entretanto entre 48 e 72 horas, a cepa iniciou sua reprodução, entrando na fase *log*. Ao final dessa fase obteve-se a concentração máxima de células ($3,77 \text{ g.L}^{-1}$), com um substrato residual de $157,45 \text{ g.L}^{-1}$ e $49,60 \text{ g.L}^{-1}$ de produto gerado (aproximadamente 6,3% de etanol).

Logo após a fase de pico do crescimento celular, a geração de produto começou a inibir o crescimento celular, levando a entrada da fase de *declínio* da fermentação até o término, 192 horas. Ao final da fermentação verificou-se que a concentração celular atingiu $2,78 \text{ g.L}^{-1}$, a de substrato $110,85 \text{ g.L}^{-1}$ e o produto atingiu sua concentração máxima que foi de $69,80 \text{ g.L}^{-1}$ (aproximadamente 8,8% de etanol).

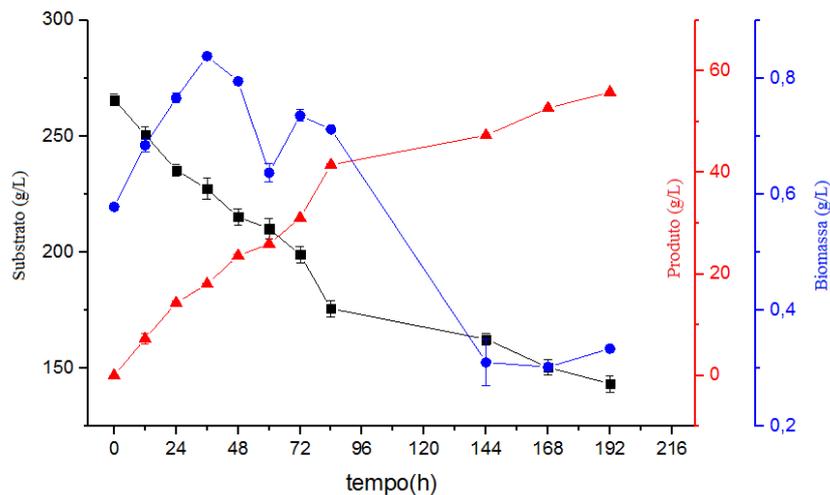


Figura 7. Variação da concentração celular (●), do consumo de substrato (■) e da produção de etanol (▲) ao longo do tempo de fermentação utilizando a levedura *Saccharomyces bayanus* Red Star Premier Blank.

No cultivo da cepa Red Star Premier Blank (Figura 7) verifica-se que não houve a fase lag, indicando que a cepa teve uma melhor adaptação ao mosto utilizado. Apresentou, assim, uma alta taxa de crescimento celular nas primeiras 36 horas de fermentação, visualizada na Figura 7 pela fase exponencial. O pico do crescimento celular se deu ao final dessa fase onde a concentração de células atingiu seu máximo ($0,84 \text{ g.L}^{-1}$) em 36 horas de cultivo, o substrato consumindo atingiu uma concentração de $227,34 \text{ g.L}^{-1}$ e o produto formando $18,02 \text{ g.L}^{-1}$ (aproximadamente 2,3% de etanol).

Após o pico, começou haver inibição do crescimento celular devido a presença do etanol no meio, logo a cepa entrou em sua fase de declínio até o final de fermentação nas 192 horas onde a concentração de biomassa atingiu o valor de $0,33 \text{ g.L}^{-1}$, o substrato residual foi de $143,26 \text{ g.L}^{-1}$ e a máxima concentração de produto foi de $55,81 \text{ g.L}^{-1}$ (aproximadamente 7% de etanol).

Nas duas fermentações foi perceptível que sobrou bastante substrato a ser consumido, porém o hidromel produzido estava dentro das normas estabelecidas pela portaria brasileira nº34 (Tabela 1) permitindo ser categorizado como hidromel suave. Quanto ao teor de etanol, ambos, no final da fermentação atingiram os valores estipulados pela mesma portaria, entre 4 e 14%.

A avaliação do desempenho das cepas também foi realizada através das produtividades e dos fatores de conversão. A Tabela 3 mostra os valores calculados.

Cepas	P_x ($\text{g.L}^{-1}\text{h}^{-1}$)	P_p ($\text{g.L}^{-1}\text{h}^{-1}$)	$Y_{(X/S)}$	$Y_{(X/P)}$	$Y_{(P/S)}$
<i>S. cerevisiae</i> Lalvin 71b 1122	0,0072	0,3635	0,0128	0,0280	0,4576
<i>S. bayanus</i> Red Star Premier Blank	0,0013	0,2907	0,0067	0,0144	0,4681

Tabela 3. Produtividade em biomassa (P_x), em produto (P_p) e fatores de conversão para as cepas *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b 1122 e *Saccharomyces bayanus* Red star premier blank.

Observa-se que a maior produtividade em células e em produto ocorreu no cultivo com a cepa *S. cerevisiae* Lalvin 71b 1122 ($0,0072$ e $0,3635 \text{ g.L}^{-1}\text{h}^{-1}$), respectivamente. O mesmo comportamento foi observado ao avaliar os fatores de conversão evidenciando assim um melhor desempenho dessa cepa com relação a *S. bayanus* Red Star Premier Blank, quando cultivadas nas mesmas condições de processo.

Comparando os resultados da cepa *S. cerevisiae* Lalvin 71b 1122 com Gomes (2013), o comportamento se mostrou semelhante, tanto em relação a duração da fermentação quanto em relação a concentração de açúcares. Nos dois estudos, o fim da fase exponencial da fermentação ocorreu nas primeiras 72 horas. Apesar disso, a eficiência encontrada da cepa Lalvin ICV D47 por Gomes (2013) se mostrou superior ao desse estudo. A cepa estudada por eles apresentou ao final de 200 horas uma concentração de etanol de 110 g.L^{-1} enquanto que no presente estudo o máximo

atingido foi de cerca de 70 g.L⁻¹. Isso pode ter ocorrido devido as diferentes condições de fermentação, pois os autores utilizaram aditivos (tartarato de potássio, suplemento de ácido málico e fosfato de diamônio) para melhorar a eficiência da fermentação, estratégia essa que não foi utilizada no presente trabalho.

No estudo realizado por Pereira (2015), as duas cepas estudadas (QA23 e ICV D47) obtiveram um ótimo resultado na fermentação. O consumo de substrato para as duas foi alto. Ao final de 96 horas o substrato, que tinha 200 g.L⁻¹ no tempo zero, chegou a 50 g.L⁻¹. Isso aconteceu devido a suplementação com fosfato de diamônio. Os autores também realizaram um estudo sem a suplementação. Ao final de 192 horas, o substrato chegou a uma concentração de 75 g.L⁻¹ para as duas cepas, resultados bem inferiores ao atingindo no presente estudo.

5 | CONCLUSÃO

Através da avaliação das curvas de ajuste foi possível concluir que, apesar da cepa *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 71b-1122 precisar de uma fase de adaptação ao meio, a mesma apresentou maiores concentrações celulares, maiores consumos de substrato e maior tolerância a presença de etanol no meio quando comparada com a cepa *Saccharomyces bayanus* Red Star Premier Blank. Comportamento esse que foi confirmado ao avaliar os parâmetros cinéticos de produtividade e os fatores de conversão. Verificou-se que, ao final da fase exponencial de crescimento (72 horas), o fermentado produzido pela cepa Lalvin 71b-1122 já apresentava as características desejáveis (teor de açúcares e etanol) para ser classificado como hidromel, podendo dessa forma reduzir o tempo de fermentação e conseqüentemente o custo do processo. Também foi observado que a concentração de açúcar ao final do processo foi muito maior do mínimo necessário de acordo com a legislação brasileira, dessa forma pode-se diminuir o custo do processo diminuindo a quantidade da matéria-prima (mel) utilizada. Ao comparar os resultados encontrados com os da literatura pode-se concluir que na fermentação das duas cepas não foi realizada nenhum ajuste no meio (a adição de nutrientes ou controle de pH) podendo ser uma estratégia interessante para futuros trabalhos visando acelerar a fermentação e aumentar sua eficiência.

REFERÊNCIAS

BENZ, G.T., Bioreactor Design for Chemical Engineers, Am. Inst. Chem. Eng. (2011) 21–26.

BORGES, P. C. S. **Otimização dinâmica da fermentação alcoólica no processo em batelada alimentada**. 2008. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. 2008, 162p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 34, de 29 de novembro de 2012. Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade das bebidas fermentadas: fermentado de fruta; fermentado de fruta licoroso; fermentado de fruta composto; sidra;

hidromel; fermentado de cana; saquê ou sake. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília**, DF, 23 nov. 2012. Seção 1, p. 3.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; ALMEIDA, J. B. S. Cinética Fermentativa e balanço de massa da produção da produção de cachaça artesanal. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, p. 2-8, 2008.

GOMES T.; BARRADAS C. Optimization of mead production using response surface methodology. **Food and chemical toxicology**, v.59, p. 680-686, 2013.

GUAN, Y.; DUNHAM, M. J.; TROYANSKAYA, O. G.; CAUDY, A. A.; Comparative gene expression between two yeast species. **BMC Genomics**. v. 14, p. 158-169, 2013.

GUPTA, J. K., SHARMA, R. Production technology and quality characteristics of mead and fruit-honey wines: A review. **Natural Product Radiance**, v.8, p.345–355, 2009.

IGLESIAS, A.; PASCOAL, A.; CHOUPINA, A.B.; CARVALHO, C.A.; FEÁS, X.; ESTEVINHO, L.M. Developments in the Fermentation Process and Quality Improvement Strategies for Mead Production. **Molecules Basel**, v. 19, n. 8, p. 12577-12590, 2014.

IURLINA, M.O., FRITZ, R. Characterization of microorganisms in Argentinean honeys from different sources. **International Journal of Food Microbiology**, v.105, n.3, p. 297-304, 2005.

LALVIN. Fabricante de leveduras para vinhos. Canadá, 2017. NAVRÁTIL, M., STURDÍK, E., GEMEINER, P Batch and continuous mead production with pectate immobilised, ethanol-tolerant yeast. **Biotechnology Letters**, v. 23, p.977–982, 2001.

OETTERER, Marília. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri: Manole, 2006. 664p.

PIATZ, S. The complete guide to making mead: The Ingredients, Equipment, Processes, and Recipes for Crafting Honey Wine. USA. Voyageur Press, 2014,160p.

PEREIRA, A.P.; MENDES-FERREIRA A.; OLIVEIRA J. M.; ESTEVINHO L.M.; MENDES-FAIA A. Mead production: effect of nitrogen supplementation on growth, fermentation profile and aroma formation by yeasts in mead fermentation. **Institute of Brewing & Distilling**, v. 121, p. 122-128, 2015.

RAMALHOSA, E; GOMES, T.; PEREIRA, P.P; DIAS, T.; ESTEVINHO, L.M. Mead production: tradition versus modernity. **Advances in Food and Nutrition Research**, v. 63, p. 101–118, 2011.

ROCHON-EDOUARD S.; PONS L.; VEBER B. LARKIN M.; VASSAL S.; FRANÇOIS LEMELAND F. Comparative in vitro and in vivo study of nine alcohol-based handrubs. **American journal of infection control**, v. 32, p. 183-200, 2004

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. Engenharia Bioquímica. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

SCHULLER, D.; CASAL, M. The use of genetically modified *Saccharomyces cerevisiae* strains in the wine industry. Mini-review. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 68, p. 292-304, 2005.

SROKA, P.; TUSZYŃSKI, T. Changes in organic acid contents during mead wort fermentation. **Food Chemistry**, v. 104, p. 1250–1257, 2007.

TORRES NETO, A. B.; SILVA, M. E.; SILVA, W. B.; SWARNAKAR, R.; SILVA, F. L. H. Cinética e caracterização físico-química do fermentado do pseudofruto do caju (*Anacardium occidentale* L.). **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 489-492, 2006.

TRIBOLI, E. P. D. R. Métodos analíticos para o acompanhamento da fermentação alcoólica. São Caetano do Sul: Laboratório de Engenharia Bioquímica e de Alimentos, **Escola de Engenharia de Mauá, Instituto Mauá de Tecnologia**. 52p, 1989.

UNITED STATES OF AMERICA. United States Department of Agriculture Sucrose Conversion Tables, File 135-A-50, January 1981

VIEGAS, M. C. Otimização de sistema de fermentação alcoólica contínua utilizando reatores tipo torre e leveduras com características floculantes. Tese (Doutorado em Engenharia Química). **Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas**. 150p., 2003.

FILTRAÇÃO APLICADA AO PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DA VINHAÇA

Fernando Oliveira de Queiroz

Universidade Federal do Triângulo Mineiro,
Programa de Mestrado Profissional em Inovação
Tecnológica, Uberaba – MG

Jéssica Oliveira Alves

Universidade Federal do Triângulo Mineiro,
Departamento de Engenharia Química, Uberaba
- MG

Marcelo Bacci da Silva

Universidade Federal do Triângulo Mineiro,
Programa de Mestrado Profissional em Inovação
Tecnológica, Uberaba – MG

RESUMO: O setor sucroalcooleiro é caracterizado pela alta produtividade, alta demanda de água e pelas possibilidades de reutilização e reaproveitamento deste recurso natural. No atual contexto de sustentabilidade e uso racional de recursos hídricos devido à escassez, surgiram novas tecnologias para a produção sucroalcooleira, através do reaproveitamento hídrico da água gerada pelo processo de evaporação da vinhaça, pois plantas de evaporação de vinhaça são grandes consumidoras de energia. O objetivo deste trabalho foi estudar a operação de evaporação de vinhaça, propondo em escala laboratorial uma filtração simples de amostras de vinhaça de uma usina sucroalcooleira, visando reduzir o consumo energético no processo de

evaporação. Foram avaliadas características qualitativas da água recuperada da evaporação. Como resultado principal obteve-se, em amostras de vinhaça previamente filtradas, uma maior concentração em graus Brix, e conseqüentemente, maior geração de água para reuso. Assim, os resultados quantitativos e qualitativos encontrados em relação a filtração da vinhaça para a operação de evaporação, apontam para a viabilidade do reuso da água a partir da concentração da vinhaça, podendo utilizá-la para fins menos nobres, reduzindo a captação.

PALAVRAS-CHAVE: Filtração. Vinhaça. Evaporação. Água. Reuso.

ABSTRACT: The sugarcane industry is characterized by high productivity, high demand for water and the possibilities of reuse of this natural resource. In this actual context of sustainability and rational use of water resources due to the scarcity, innovative technologies appeared, especially for sugar and alcohol production, through the reuse of water generated by the process of evaporation of vinasse, as vinasse evaporation plants are great consumers of energy. The objective of this work was to study the vinasse evaporation process, proposing in a laboratory scale a simple filtration of vinasse samples from a sugar-alcohol plant, aiming to reduce the energy consumption in the

evaporation process. It also evaluates the qualitative characteristics of water recovered from evaporation. As a main result, a higher concentration of the brix was obtained in previously filtered vinasse samples, therefore, a greater reduction in vinasse volume, and a higher generation of water for reuse. Thus, the quantitative and qualitative results obtained related the filtration of the vinasse to the evaporation operation, point to the viability of the water reuse form the vinasse concentration, being able to use it for less noble purpose, reducing the uptake.

KEYWORDS: Filtration. Vinasse. Evaporation. Water. Reuse.

1 | INTRODUÇÃO

Historicamente, a atividade da agroindústria da cana-de-açúcar possui relevante importância, contribuindo para o desenvolvimento econômico, social, geração de emprego e renda nas regiões onde estão instaladas. A crescente demanda energética, aliada a uma forte conscientização ambiental, fez com que o bioetanol se consolidasse como uma fonte de energia renovável muito atrativa. Embasada principalmente nos conceitos de sustentabilidade, como já tinha sido previsto na década de 70, marcada pela criação do Programa nacional do Alcool (Proálcool), este combustível surgiu como alternativa à diminuição da dependência dos combustíveis fósseis, ou seja, substituir parte da gasolina por etanol (AMORIM & LEÃO, 2005).

O Brasil ocupa atualmente a segunda colocação no ranking em produção de etanol, sendo superado pelos Estados Unidos. A principal matéria-prima no país é a cana-de-açúcar, enquanto que no líder mundial essa produção se dá pelo processamento do milho (LEITE, 2011).

A principal utilização do bioetanol no Brasil é como combustível e chega a representar 44% do total de gasolina consumida no país (BASSO et al., 2008). Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), foi colhida na safra 2015/16 uma área de 9.004 milhões de hectares, com total de cana-de-açúcar moída de 665.586,2 milhões de toneladas, 40,4 % para produção de açúcar, com produção de etanol total em 30.461.524,5 bilhões de litros; sendo 22,5% de etanol anidro e 37,1% de etanol hidratado.

Devido as mudanças climáticas globais, faz-se necessário o uso de medidas de responsabilidade entre os agentes públicos e privados, visando evitar o agravamento das condições ambientais e, conseqüentemente, queda na produção e qualidade de vida da população. Assim, a agroindústria da cana-de-açúcar cumpre seu dever em contribuir efetivamente para proteção da água com a utilização de tecnologias para o aproveitamento hídrico de seus resíduos.

Para as várias etapas de transformação da cana-de-açúcar nas usinas, necessita-se consumir uma grande quantidade de água, conceito este fomentado pelos valores de captação praticados no passado e que, graças a técnicas de reuso da água, vem diminuindo abruptamente nas últimas décadas. O consumo do recurso estimado em

1990 era de 5,6 m³ por tonelada de cana-de-açúcar processada, já em 2005 esse consumo foi reduzido para 1,8 m³, graças a inovações tecnológicas inseridas no mercado sucroalcooleiro (CARVALHO, 2011). A Secretaria do Meio Ambiente, através do decreto SMA-88 de 19 de dezembro de 2008, determina que, para novas usinas e para as ampliações de usinas existentes, o consumo de água deva ser de 0,7 m³ por tonelada de cana processada (SILVA et al., 2011).

A escassez das fontes de captação tem feito as indústrias canavieiras refletirem sobre alternativas que possam suprir a demanda pelo recurso, garantindo a segurança hídrica das mesmas. Neste contexto, ações e inovações tecnológicas visando o reaproveitamento hídrico da vinhaça merecem destaque, pelos grandes volumes gerados e possibilidades de aproveitamento da água pela evaporação. Sendo esta técnica substancial para a redução da captação nos corpos d'água, podendo garantir a segurança hídrica da indústria canavieira.

Visando contribuir para o reaproveitamento hídrico na usina sucroalcooleira, este trabalho apresenta como objetivo principal avaliar a viabilidade do reuso da água a partir da vinhaça por processos físicos de concentração. Será adotada uma sequência de operações em bancada de laboratório: filtrar a vinhaça e evaporá-la em seguida, analisando as propriedades físico-químicas da água de reuso, comparando o gasto energético para evaporar a vinhaça submetida a uma filtração simples com a vinhaça *in natura*. Pretende-se também propor uma utilização para a água de reuso.

2 | REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A cana de açúcar no Brasil

No Brasil, o plantio da cana-de-açúcar iniciou-se em São Vicente, em 1522, e em Pernambuco em 1533. No século XVI a produção era de 4,5 toneladas e no século seguinte, 9 toneladas, alcançando acima de 300 milhões de libras e despertando a cobiça de outras nações (PAULA, 2011).

A cana-de-açúcar faz parte da história do Brasil, sendo um dos mais importantes produtos agrícolas do país, sendo cultivada desde a colonização. Do seu processo de industrialização obtêm-se, como produtos, o açúcar nas suas mais variadas formas e tipos e o álcool (anidro e hidratado) (PAULA, 2011).

Atualmente, as unidades industriais situam-se preferencialmente nas regiões favorecidas pelas melhores condições de solo, clima, logística e mercado consumidor, sobretudo no estado de São Paulo. Devido à escassez de áreas disponíveis para o plantio da cana, juntamente com a elevação do preço exigido para este tipo de atividade, os empreendimentos no setor migraram para regiões menos tradicionais, tais como Triângulo Mineiro, Sul de Goiás e Mato Grosso do Sul, com destaque para o Triângulo Mineiro que foi a região com maior incremento neste tipo de atividade (SANTA CRUZ, 2011).

Dentre os principais produtos das agroindústrias de cana-de-açúcar tem-se o álcool hidratado, álcool anidro e o açúcar. Recentemente, as novas tecnologias, a busca constante de maiores eficiências energéticas e a melhor utilização das matérias primas e resíduos, fizeram surgir a “bioeletricidade”, que é produzida através da queima da biomassa da cana (PASSOS, 2009).

2.2 Processamento da cana-de-açúcar

Após o corte, a cana é encaminhada para o setor industrial, onde serão gerados os produtos e subprodutos do seu processamento. Transportada através de caminhões, a cana-de-açúcar inicia a primeira etapa industrial, denominada de pesagem. As análises das amostras de cana são feitas em relação aos teores de sacarose, e impurezas vegetais e minerais (MAGALHÃES, 2010). Após a pesagem, a cana é descarregada nas mesas alimentadoras e segue para moagem, onde são separados o caldo e o bagaço; adiciona-se uma grande quantidade de água para melhor se lixiviar a sacarose.

Após a extração, o caldo segue para o tratamento e o bagaço para a queima em caldeiras, gerando vapor para suprir a demanda térmica das várias etapas do processo. Na etapa de tratamento do caldo, impurezas orgânicas e minerais devem ser eliminadas para obter um caldo claro, límpido e brilhante.

A clarificação do caldo é constituída de três etapas: a sulfitação, seguida da calagem e o aquecimento. Para melhorar a clarificação, e eliminar os resíduos como graxas e ceras vegetais, o caldo é submetido ao aquecimento na entrada de um decantador. Essa etapa é de grande importância, pois permite que os microrganismos sejam eliminados. Atingindo a fase final, o caldo clarificado pode ser encaminhado para a produção do açúcar e do etanol (MAGALHÃES, 2010).

O caldo para a produção de etanol é alimentado em biorreatores contendo microrganismos denominados leveduras, responsáveis por converter a sacarose em etanol. O mosto, denominado de vinho, segue para o processo de centrifugação, onde ocorre a separação dessas leveduras do vinho. O vinho segue para a destilação, onde o etanol é separado e concentrado, obtendo-se como subproduto deste processo a vinhaça (CARVALHO, 2011).

2.3 Resíduos e subprodutos da fabricação de etanol

A indústria sucroenergética, gera resíduos. Atualmente tem importância o aproveitamento comercial destes resíduos, que são alternativas energéticas e financeiras para otimizar os ganhos. Entre os resíduos pode-se destacar: a vinhaça, o bagaço, a torta de filtro e a palha da cana (SANTA CRUZ, 2011). A Figura 1 demonstra as etapas de possíveis reutilizações dos resíduos.

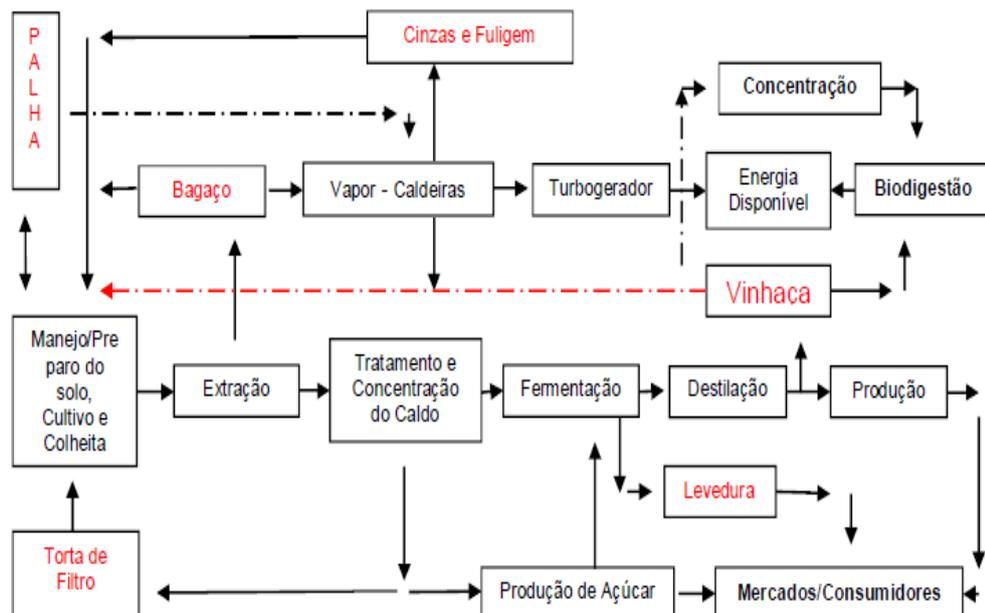


Figura 1: Organograma de reuso de resíduos no setor sucroenergético.

Fonte: SANTA CRUZ, 2011.

O bagaço tem utilização como combustível para queima em caldeiras e geração de vapor, tornando a unidade autossuficiente em energia elétrica. O excedente pode ser vendido às concessionárias. A palha, antes queimada no campo, hoje pode potencializar a comercialização de energia e, assim como outros materiais lignocelulósicos, pode também produzir etanol por meio do processo de hidrólise.

Como resíduo da destilação do etanol, a vinhaça merece destaque devido aos grandes volumes gerados. Há alguns anos, seu destino final eram os cursos d'água, mas devido ao potencial poluidor, isto agora é proibido. Adota-se hoje a prática de irrigá-la em áreas de lavouras de cana recém cortadas, porém essa é uma técnica perigosa, pois caso não seja bem aplicada, traz prejuízos ao solo como alterações no pH, saturação com potássio e lixiviação, com consequente contaminação das águas subterrâneas mais superficiais (SILVA et al., 2011).

2.3.1 Origem e caracterização da vinhaça

A vinhaça é originada durante a destilação do álcool, como produto de fundo na coluna. É um líquido marrom escuro, ácido e de cheiro característico. Tem em média 7% de sólidos, onde 75% destes são orgânicos e biodegradáveis, possuindo alta Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DQO), dando origem ao seu grande potencial poluidor (PAULA, 2011).

Segundo Paula (2011), a estimativa de produção de vinhaça é de 10 a 15 litros para cada litro de etanol produzido, podendo ter sua quantidade variada dependendo da graduação alcoólica do vinho oriundo da fermentação, valores estes que estão

apresentados na Tabela 1.

Teor alcoólico do vinho °GL	Volume de vinhaça L/L etanol
10	8
9	9,11
8	10,5
7	12,29
6	13,65
5	16,65

Tabela 1: Teor alcoólico do vinho e produção de vinhaça

Fonte: Adaptado de Paula, (2011).

Considerando-se um teor alcóolico do vinho variando de 5% a 10%, calcula-se a quantidade de vinhaça gerada. Os valores estão na Tabela 2.

°GL do vinho	Tipo de aquecimento	
	Indireto L de vinhaça/ L Etanol	Direto L vinhaça/ L Etanol
5	16,5	19,57
6	13,64	16,16
7	11,52	13,74
8	9,95	11,94
9	8,74	10,55
10	7,79	9,44

Tabela 2: Volume de vinhaça pelo teor alcoólico do vinho

Fonte: CARVALHO, (2011).

Nota-se que o aumento do teor alcóolico do vinho diminui a quantidade de vinhaça gerada. Este efeito pode ser conseguido através de tecnologias com fermentações do mosto com altos teores de açúcares, sendo atualmente o grande desafio dos fornecedores de levedura para a indústria sucroalcooleira. Carvalho (2011) considerou a produção de 13 L vinhaça/L etanol, apresentando a evolução da produção de etanol e de geração de vinhaça conforme a Figura 2.

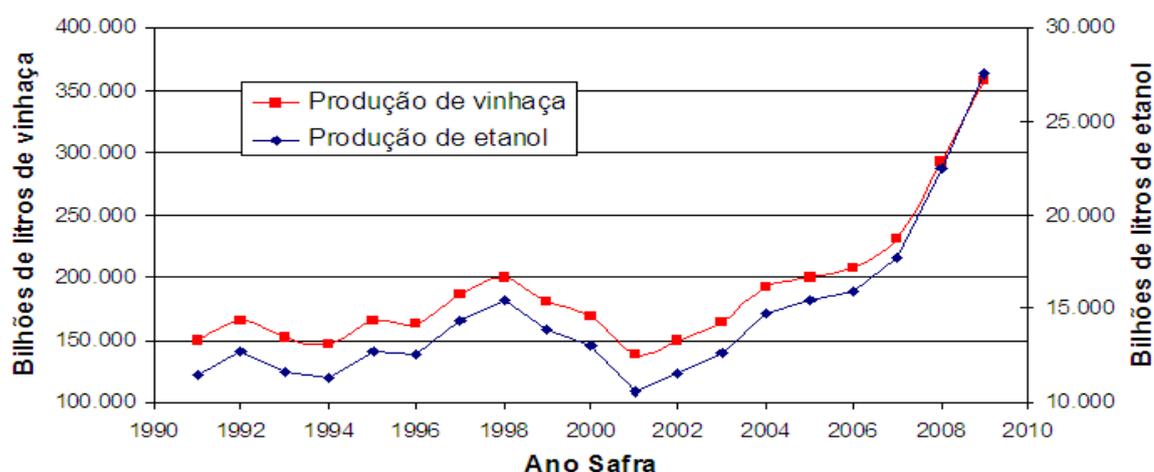


Figura 2: Evolução da produção de etanol e geração de vinhaça.

Fonte: CARVALHO, (2011).

A vinhaça é constituída de 98% de água e 2% de sólidos dissolvidos, possibilitando o reuso da água contida na mesma, que é uma importante inovação tecnológica para a indústria canavieira (SOUZA et al., 2012).

Inúmeros fatores podem interferir na composição da vinhaça, dentre os quais pode-se destacar a composição da matéria-prima e do mosto, a condução da fermentação, as leveduras utilizadas na fermentação e até mesmo os equipamentos utilizados durante a destilação (PAULA, 2011).

2.3.2 Evaporação da vinhaça

Segundo Carvalho (2011), a evaporação é uma etapa largamente utilizada pelas indústrias químicas e de processos, com as mais distintas finalidades, desde obter produtos mais concentrados ou suprir necessidades de diminuir custos com o transporte. Na indústria sucroalcooleira, o processo evaporativo do caldo da cana é realizado para se concentrar os açúcares e, mais recentemente, para concentrar a vinhaça.

Como fonte de energia térmica para a evaporação nas usinas sucroalcooleiras, utiliza-se o vapor proveniente das turbinas de geração de energia, que é saturado e com pressão de 1,5 kg/cm², podendo ser chamado de vapor “vivo”. O vapor gerado pelo processo de evaporação é denominado de vapor vegetal, de baixa pressão em relação ao vapor vivo.

Norbert Rillieux desenvolveu o sistema de evaporação de múltiplos efeitos nos anos de 1840, após estudar a indústria do açúcar e outras indústrias (REIN, 2007). Quanto maior o número de efeitos, maior será a economia de energia, permitindo que se forneça energia térmica apenas ao primeiro efeito para a etapa de concentração. A economia térmica é dada pela razão da água evaporada e a quantidade de vapor

fornecida ao sistema através do primeiro efeito. Ao mesmo tempo, este arranjo aumenta os custos fixos devido aos fatores termodinâmicos envolvidos, sendo que, somente através de um balanço térmico pode-se quantificar o número de efeitos necessários ao processo.

Concentrar a vinhaça significa retirar água sem perder a sua constituição de sólidos, e esta redução é função da concentração em graus Brix. A Tabela 3 apresenta a redução do volume em função da concentração.

Concentração (°Brix)	Relação vinhaça/etanol	Redução de volume (%)
3	13	0,0
5	7,8	40,0
10	3,9	70,0
15	2,6	80,0
20	1,95	85,0
25	1,56	88,0
30	1,30	90,0
60	0,65	95,0

Tabela 3: Redução percentual de volume em função da concentração e equivalente relação vinhaça por litro de etanol

Fonte: Adaptado de Silva, (2012).

A geração de água condensada pelo processo de evaporação, permite uma possibilidade de uso dessa água nas operações da usina de etanol, levando-se em conta as características quantitativas e qualitativas das correntes geradas (RODRIGUES, et.al., 2013).

2.3.3 Reuso da água

Segundo a OMS (Organização Mundial de Saúde, 2003), a definição de reuso da água se dá de três formas, tendo como objetivo a redução no consumo de água e controle de efluentes:

1. Reuso indireto: ocorre quando a água, já utilizada uma ou mais vezes, é descarregada em águas superficiais e usadas a jusante;
2. Reuso direto: uso planejado de esgoto tratado com finalidades de uso industrial, irrigação ou recarga de aquíferos;
3. Reciclagem interna: reuso planejado, utilizado nas instalações industriais.

Os benefícios proporcionados pelo reuso da água estão contidos no âmbito social, ambiental e econômico. Atualmente existe uma grande preocupação em preservar este recurso natural, essencial para a sobrevivência de todo um ecossistema e da humanidade. Porém, em contrapartida, este recurso pode se tornar uma importante via de disseminação de doenças pelo seu mal-uso. A água é um recurso natural finito, podendo ser fronteira para o desenvolvimento econômico, social, e em especial, de

produção para as usinas (SILVA, et al., 2011).

O potencial de reuso das correntes de água na usina estão ilustradas na Figura 3. Essas correntes, dependendo do local de reuso, poderiam sofrer algum tipo de tratamento físico ou químico, atendendo assim as necessidades qualitativas. Apesar de ser a maior corrente hídrica da usina, o estudo proposto por Rodrigues, et al. (2013), não considerou a vinhaça, pois a utilização direta deste recurso hídrico se torna difícil devido a sua grande carga de sólidos em suspensão, alta DBO e baixo pH.

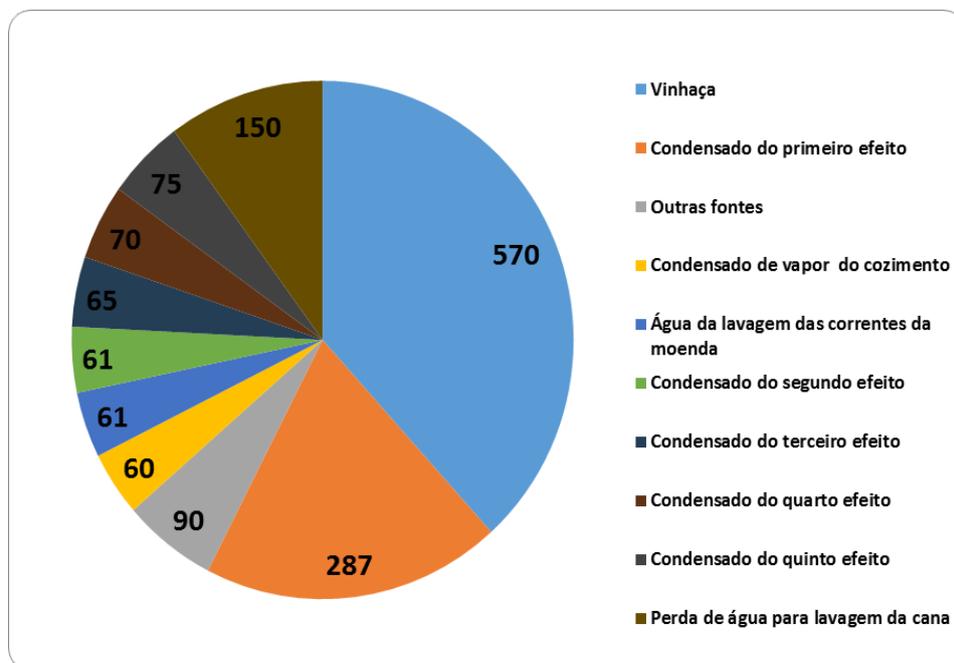


Figura 3: Relação de água para potencial reutilização (kg/t cana).

Fonte: Adaptado de Rodrigues et al, (2013).

Normalmente, para projetos de reuso da água na indústria, são necessários alguns tipos de tratamento, afim de atender as várias etapas do processo, dentre os quais pode-se destacar: abrandamento (remoção de cálcio e magnésio), desmineralização (ânions e cátions), filtração (particulados) e osmose reversa (remoção de íons) (RODRIGUES et al. 2013).

O setor sucroalcooleiro busca cada vez mais reutilizar a água, proporcionando menores pressões sobre os recursos hídricos, atingindo patamares de captação de água capazes de conseguir certificações ambientais, o “BONSUCRO” é uma certificação a qual estabelece limites de captação para produção de açúcar (20 kg H₂O/ kg açúcar) e etanol (37,5 L/L etanol), o que equivale de 2 a 3,2 m³ de água captada por tonelada de cana processada. (CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS, 2013).

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

A abordagem dessa pesquisa é quantitativa. A parte experimental foi desenvolvida

em laboratório, envolvendo observação e aplicação de técnicas analíticas, análise de pH, porcentagem de sólidos solúveis, grau Brix (°Brix) e condutividade, todas realizadas no laboratório da usina logo após a coleta das amostras. Os ensaios de evaporação e análise da água de reuso foram realizados no Laboratório de Análises Físico-Químicas do Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) em Uberaba – MG. A metodologia dessas análises e os equipamentos empregados serão descritos nos tópicos a seguir. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

3.1 Coleta das amostras

O presente trabalho foi desenvolvido utilizando amostras de vinhaça coletadas na destilaria de uma usina de açúcar e etanol, localizada no município de Uberaba – MG. Foram coletadas por amostra aproximadamente três (3) litros de vinhaça (de uma só vez), entre os meses de outubro e novembro de 2016 (em semanas distintas). Todas as coletas foram realizadas em quadruplicatas.

Após as coletas, as amostras foram armazenadas em frascos plásticos, colocados em caixa térmica a 4°C e transportados para o local de realização das análises físico-químicas e o ensaio de evaporação.

3.2 Caracterização físico-química da vinhaça

A caracterização da vinhaça usou os seguintes parâmetros:

3.2.1 *Massa específica*

A massa específica da vinhaça é um parâmetro importante a ser analisado, já que valores elevados indicam uma maior quantidade de matéria orgânica e/ou inorgânica em sua composição. Essa análise foi realizada pelo método da picnometria.

Para garantir que os valores encontrados fossem adequados, fez-se uma calibração no picnômetro, determinando seu volume real. Esse volume foi determinado utilizando água destilada, já que é um líquido que possui a densidade conhecida em várias temperaturas.

Após quantificar-se o volume real do picnômetro, determinou-se a densidade da amostra de vinhaça de forma semelhante ao procedimento realizado no processo de calibração, em que a massa foi determinada pela diferença da massa do picnômetro com vinhaça e a massa do picnômetro vazio. A medição da densidade da vinhaça ocorreu em condições ambientes.

3.2.2 *Condutividade*

A condutividade das amostras de vinhaça foi mensurada utilizando o condutivímetro digital de bancada, marca DIGIMED, modelo DM-22. A célula de condutividade foi

lavada com água destilada e seca com papel macio e absorvente. Primeiramente, calibrou-se o aparelho, em seguida efetuou-se a leitura da condutividade da amostra. A condutividade elétrica foi expressa em $\mu\text{S}/\text{cm}$, sendo diretamente proporcional a quantidade de íons livres, eletrólitos, existentes na composição química da vinhaça.

3.2.3 pH

Os valores de pH das amostras de vinhaça foram determinados utilizando pHmetro de bancada digital, marca DIGIMED, modelo DM-22. A leitura do valor do pH foi feita ao imergir os eletrodos limpos e secos na amostra, deixando-se equilibrar por um minuto, sempre mantendo a amostra sob agitação suave para garantir sua homogeneidade. Os valores foram anotados com uma casa decimal.

3.2.4 Grau brix

O grau Brix é a quantidade de sólidos solúveis em produtos líquidos, tais como caldo de cana. Uma unidade de °Brix corresponde a 1 g de sólidos solúveis em suspensão em 100 g de solução (% m/m ou % m/v), a uma determinada temperatura. Entretanto, como este não é um método específico, o °Brix também pode determinar outros tipos de sólidos que possam estar solúveis, que é o caso da vinhaça, (CARVALHO, 2011). Neste trabalho, a leitura do °Brix foi realizada por um refratômetro digital marca Anton Paar, modelo Abemat 200.

3.2.5 Sólidos

Por definição, segundo norma técnica da SABESP (1999), sólido é o estado da matéria caracterizado pela rigidez, por uma forma própria e pela existência de um equilíbrio com o líquido proveniente de uma fusão. Toda substância que permaneça com essas características na vinhaça, mesmo após operações de secagem e calcinação, pode ser denominada sólido.

As análises dos sólidos em suspensão e dissolvidos, ocorreram com filtração e evaporação de 140 mL de amostra de vinhaça em um cadinho previamente seco, a 105°C e pesado até sua massa permanecer constante.

A amostra de vinhaça foi filtrada à vácuo, em filtro seco e pesado previamente, com poro de diâmetro $\leq 1,2 \mu\text{m}$ antes da evaporação. Neste caso, o material retido no filtro foi seco a 105°C em estufa, enquanto o material filtrado foi evaporado usando bico de Bunsen e seco a 180°C também em estufa, para determinar os sólidos em suspensão e dissolvidos, respectivamente.

a) Sólidos em Suspensão Total: após a filtração à vácuo, transferiu-se o filtro para um cadinho previamente pesado, colocando o mesmo para secar em estufa a uma temperatura variando de 103°C a 105°C. Foram realizadas pesagens até massa

constante ou a diferença entre as pesagens consecutivas serem $< 4\%$ ou $0,5\text{ mg}$ (o que ocorresse primeiro), conforme norma da SABESP (1999).

b) Sólidos Dissolvidos Totais: o filtrado da vinhaça foi colocado em cadinho previamente pesado, a evaporação foi efetivada dispondo o cadinho sobre uma tela de amianto e aquecido usando o bico de Bunsen. Ao final da etapa de evaporação, a amostra foi então seca na estufa a 180°C , realizadas pesagens até a sua massa constante ou a diferença entre as pesagens consecutivas serem $< 4\%$ ou $0,5\text{ mg}$ (o que ocorrer primeiro).

3.2.6 Filtração da vinhaça

Um sistema de filtração simples foi empregado, filtrando-se 1 L da amostra de vinhaça em escala laboratorial, uma alternativa econômica, prática e rápida, dispensando assim, equipamentos de controle de vazão e de nível, diminuindo o custo do trabalho e simplificando o procedimento experimental. O sistema utilizado é composto por um elemento filtrante, uma malha de nylon com 200 mesh ($0,074\text{ mm}$) de abertura, colocada em um funil, conforme a Figura 4.



Figura 4: Esquema de filtração da vinhaça.

Fonte: Do autor, (2017).

3.2.7 Evaporação da vinhaça

A etapa de concentração da vinhaça foi realizada pela sua evaporação através do uso de um ebulidor elétrico comercial, com capacidade para evaporar 1 litro de vinhaça durante 30 minutos . A cada cinco minutos após a solução atingir 90°C , eram coletados 10 mL de amostra, colocada em recipiente hermeticamente fechado para a realização da leitura do $^{\circ}\text{Brix}$ em um refratômetro digital. A análise ocorria de $2\text{ a }3\text{ horas}$ após o experimento, não interferindo assim na qualidade das amostras. A Figura 5 apresenta o ebulidor elétrico.

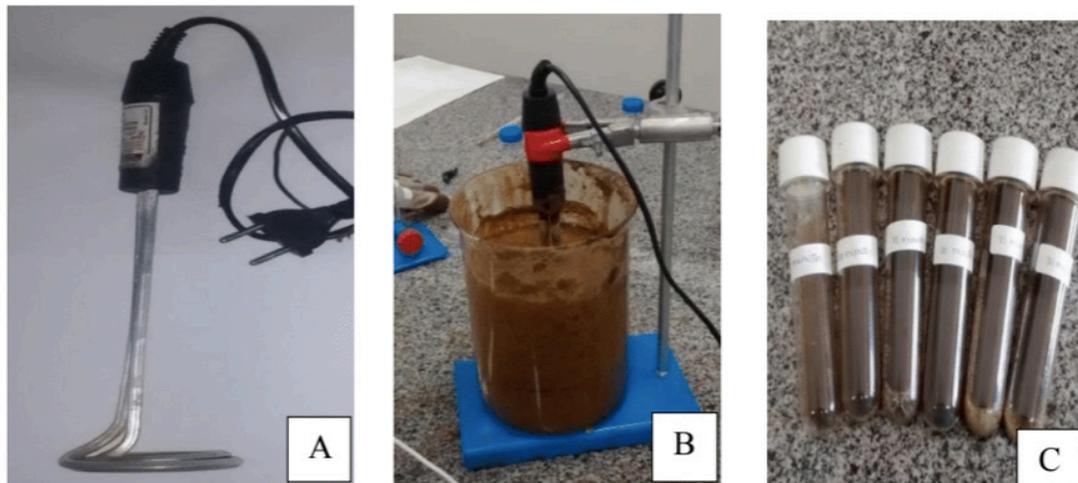


Figura 5: Ebulidor elétrico para evaporação de vinhaça e leitura do oBrix.

A: Ebulidor elétrico; B: Evaporação da vinhaça; C: Amostras para análise de Brix.

Fonte: Do autor, (2017).

3.2.8 Caracterização físico-química da água de reuso

Para a geração de água a partir da vinhaça, foi utilizado um sistema de evaporação no laboratório, onde uma manta aquecedora forneceu a energia térmica para o sistema. Um volume de 1 litro de vinhaça *in natura* foi colocado em um balão volumétrico e submetido a evaporação durante uma hora.

Para a recuperação da água da vinhaça, um condensador foi acoplado na saída do balão e a água coletada para análises físico-químicas. O sistema é apresentado na Figura 6. O mesmo sistema foi adotado para a vinhaça filtrada.

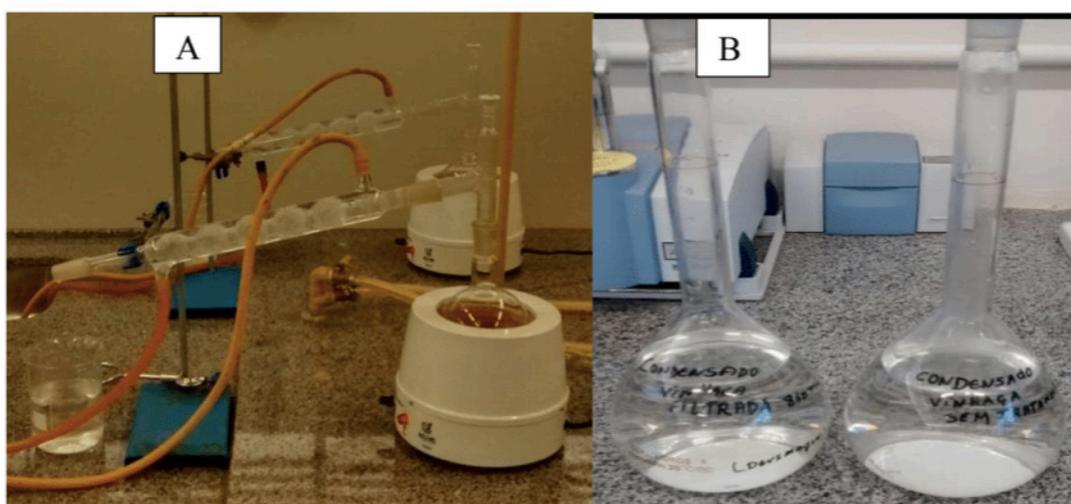


Figura 6: Esquema para a evaporação da vinhaça.

A – Sistema de evaporação da água; B – Condensado a ser analisado.

Fonte: Do autor, (2017).

As análises empregadas na caracterização da água de reuso quanto ao pH e à condutividade foram semelhantes às descritas na caracterização da vinhaça nos itens anteriores deste trabalho. As amostras de água também foram submetidas às análises de turbidez, dureza total, alcalinidade total e cor.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do estudo estão dispostos em tabelas e figuras para uma melhor compreensão, conforme descrito a seguir:

4.1 Análises físico-químicas da vinhaça

A Tabela 4 apresenta os valores obtidos das amostras de vinhaça coletadas. Conforme o Centro de Tecnologia Canavieira (2008), estes valores podem variar devido a vários fatores, tais como composição da matéria-prima, composição do mosto, condução da fermentação e destilação. No estudo de Carvalho (2010), são apresentados valores de °Brix para vinhaça *in natura* variando de 2 a 5%, valores estes bem próximos aos encontrados neste trabalho. O resultado para o pH foi idêntico ao apresentado por Paula (2011). Quanto à condutividade, não foi possível correlacionar com trabalhos anteriores.

Amostra	°Brix	Condutividade	pH
I	3,30	8,922	4,72
II	2,09	6,332	4,67
III	2,90	9,717	4,67
Resultado	2,76 ± 0,63	8,32 ± 1,77	4,68 ± 0,03

Tabela 4: Valores e média do pH, °Brix e condutividade das amostras

Fonte: Elaborado pelo autor, (2017).

A Tabela 5 apresenta os resultados do °Brix do ensaio de evaporação.

Tempo (Minutos)	°Brix da vinhaça Filtrada (%)	°Brix da vinhaça <i>in natura</i> (%)
5	3,12 ± 0,84	2,92 ± 0,34
10	3,94 ± 0,95	3,46 ± 0,39
15	5,36 ± 1,21	4,42 ± 0,67
20	6,96 ± 1,54	5,36 ± 0,86
25	9,01 ± 2,14	6,90 ± 1,32
30	15,03 ± 3,68	9,53 ± 2,49

Tabela 5: Elevação do °Brix durante a evaporação da vinhaça

Fonte: Elaborado pelo autor, (2017).

A vinhaça *in natura* apresentou valores de °Brix menores do que a vinhaça filtrada. O efeito da evaporação provoca uma elevação do °Brix e, conseqüentemente, redução de seu volume, sendo esta técnica importantíssima do ponto de vista ambiental, pois possibilita a reutilização da água gerada no processo industrial (SANTA CRUZ, 2011). Os resultados aparecem na Figura 7.

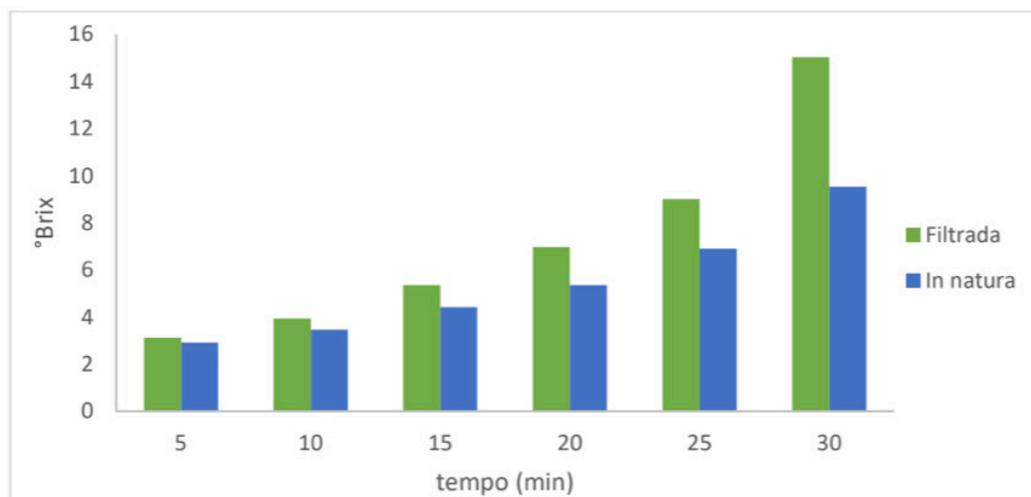


Figura 7: °Brix, referente a etapa da evaporação da vinhaça in natura e filtrada

Fonte: Elaborado pelo autor, (2017).

Percebe-se que a vinhaça, após ser filtrada, obteve uma maior concentração devido a solução estar livre de partículas em suspensão, o que pode atrapalhar a troca térmica e, conseqüentemente, a evaporação. Houve, portanto, maior redução de volume na vinhaça submetida à filtração simples, gerando assim maior quantidade de água de reuso, o que possibilitaria uma maior redução na captação nos corpos d'água.

4.2 Análise dos sólidos presentes nas amostras de vinhaça

A qualidade do tratamento aplicado nas águas residuárias está relacionada às diversas substâncias nelas existentes, pela variedade ou quantidade destas substâncias. Os dados de sólidos têm sua importância para o acompanhamento e avaliação da eficiência dos sistemas de tratamento das águas residuais, que é o caso da vinhaça de cana-de-açúcar, SABESP (1999).

Embora sejam parâmetros físicos, os níveis de sólidos em suas diversas frações fornecem informações preliminares para qualificar o efluente. A ação de interferentes em análises de sólidos é limitada pela sua própria concentração nas amostras, SABESP (1999).

As Tabelas 6 e 7 apresentam os valores quantificados para os sólidos que ficaram retidos durante o processo de filtração e os que permaneceram no filtrado da vinhaça, respectivamente. Pela análise dos resultados, verifica-se que o filtro conseguiu reter aproximadamente, em média, 2,5 g (1,8% m/m) de sólidos da amostra, os quais

poderão ser adicionados a outros fertilizantes organominerais provenientes da planta industrial e posterior aplicação nas lavouras de cana-de-açúcar.

Amostra	Sólidos retidos (g)
I	2,3409 ± 0,20
II	2,7259 ± 0,20
III	2,4278 ± 0,20
Resultado	2,4982 ± 0,20

Tabela 6: Quantidade sólidos retidos na filtração (g)

Fonte: Elaborado pelo autor, (2017).

Amostra	Sólidos (g)
I	2,1975 ± 0,05
II	2,0630 ± 0,05
III	2,1119 ± 0,05
Resultado	2,1241 ± 0,05

Tabela 7: Quantidade de sólidos na amostra de vinhaça após filtração (g)

Fonte: Elaborado pelo autor, (2017).

Nos estudos de controle e caracterização de efluentes industriais, as determinações dos níveis de concentração das diversas frações de sólidos resultam em um quadro geral da distribuição das partículas com relação ao tamanho (sólidos em suspensão e dissolvidos), e com relação à natureza (fixos ou minerais e voláteis ou orgânicos), (SABESP, 1999).

Como já era esperado, o processo de filtração não reteve todos os sólidos. Uma massa de 2g de sólidos permaneceram na amostra de vinhaça, provavelmente composta por sais, açúcares fermentescíveis e outros produtos misturados ao mosto de caldo de cana utilizados para a produção de etanol, que resultaram na composição da vinhaça.

Segundo CTC (2008), em estudos sobre a utilização da vinhaça em lavadores de gases de caldeiras de usinas sucroalcooleiras, a composição da vinhaça de cana-de-açúcar possuía, em média, 18420 mg/L de sólidos dissolvidos totais (SDT), conforme identificado em amostras de usinas do estado de São Paulo. Neste trabalho, foram encontrados aproximadamente 16000 mg/L em média nas amostras analisadas. Comparando os resultados encontrados a respeito dos sólidos solúveis totais, o CTC (2008) apresenta, em média, o valor 9500 mg/L, enquanto neste trabalho o resultado foi maior, 11410 mg/L. A Tabela 8 mostra os valores calculados para as concentrações dos sólidos em suspensão total e sólidos dissolvidos totais nas amostras de vinhaça.

Amostra	SST (mg/L)	SDT (mg/L)
I	10381,89 ±1299,51	16534,73 ±511,15
II	13218,76 ±1299,51	15522,71 ±511,15
III	10630,14 ±1299,51	15390,28 ±511,15
Resultado	11410,63 ±1299,51	15815,90 ±511,15

Tabela 8: Quantidade de sólidos em suspensão total e sólidos dissolvidos totais nas amostras

Fonte: Elaborado pelo autor, (2017).

A concentração de sólidos em suspensão é uma medida importante no controle de decantadores e unidades de separação de sólidos, constituem também parâmetro utilizado em análises de balanço de massa. O excesso de sólidos dissolvidos pode levar a graves problemas de salinização do solo, assim como a condutividade também se relaciona com presença de sólidos dissolvidos, (CETESB, 2005).

4.3 Energia necessária para evaporar a vinhaça

Segundo Silva et al. (2011), durante seus estudos sobre a viabilidade econômica e ambiental das técnicas de disposição da vinhaça, concluiu-se que o consumo de vapor de uma planta de evaporação de vinhaça é da ordem de 0,22 a 0,27 kg/L de água evaporada e a energia elétrica em torno de 0,0134 kW/L de água evaporada e a energia elétrica em torno de 0,0134 kW/L de água evaporada.

Carvalho (2011), usando um simulador específico para balanço de massa e energia em evaporadores (Sugars™), concluiu que, para uma planta de evaporação de vinhaça, com capacidade de 325 m³/h, seria necessário fornecer 57 t/h de vapor a 170 KPa e 115°C para garantir a concentração da vinhaça até 21,44% de °Brix, recuperando-se 250 m³/h de água de reuso.

Ainda para Carvalho (2011), para que uma planta produza 1000 m³/dia de etanol, são necessários o processamento de aproximadamente 22 t/dia de cana, e ainda produção de 36000 sacos de açúcar diários. Sendo assim, a implantação de um sistema de evaporação de vinhaça nesta unidade poderia representar o retorno de 0,28 m³ H₂O/t cana, o que representa 28% do consumo estabelecido pela resolução do CONAMA.

De posse dos valores de tensão fornecida da rede elétrica, usando um multímetro, e da corrente consumida pelo equipamento usado para a evaporação, ebulidor elétrico, pôde-se calcular o valor da energia consumida durante o experimento; conforme os dados da Tabela 9.

Tempo (Minutos)	°Brix médio vinhaça filtrada (%)	°Brix médio vinhaça <i>in natura</i> (%)	Energia consumida (J)
5	3,12	2,92	308945,4
10	3,94	3,46	617890,8

15	5,36	4,42	926836,2
20	6,96	5,36	1235781,6
25	9,01	6,9	1544727,0
30	15,03	9,53	1853672,4

Tabela 9: Energia consumida para evaporar a vinhaça

Fonte: Elaborado pelo autor, (2017).

Para as duas situações do experimento, foram encontrados os mesmos valores de consumo energético, o que já era esperado. Entretanto, a concentração (°Brix) na amostra de vinhaça filtrada mostrou-se com valores mais elevados, conforme Figura 8.

Pode-se afirmar que o processo de filtração da vinhaça para evaporação obteve melhor desempenho frente à evaporação da vinhaça *in natura*, em função do volume de vinhaça reduzido.

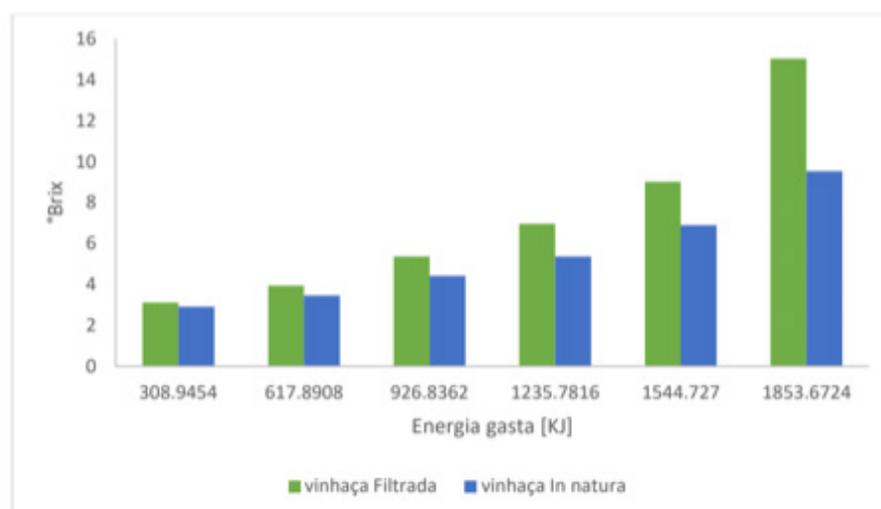


Figura 8: Energia consumida na evaporação da vinhaça in natura e filtrada

Fonte: Elaborado pelo autor, (2017).

4.4 Análises físico-químicas da água de reuso

A aplicação e utilização da água em determinadas fases de um processo industrial, determina diferentes tipos de tratamento e respectivos equipamentos, (MARINI, 2012). Para atender a demanda qualitativa da água de reuso, é essencial entender os processos e realizar as análise físico-químicas. Assim, pode-se destiná-la para reutilização direta ou submetê-la a algum tipo de tratamento, afim de adequá-la às condições exigidas por equipamentos ou processos.

É sabido que o potencial de recuperação de água pela evaporação da vinhaça é grande, entretanto, as aplicações e utilização desta água de reuso devem ser bem estudadas, bem como a necessidade de tratamento, (CARVALHO, 2011). A Tabela 10 apresenta os resultados encontrados da água recuperada das amostras de vinhaça,

submetidas ao processo de evaporação.

Parâmetro	Água da vinhaça filtrada	Água da vinhaça <i>in natura</i>
pH	4,50 ±0,01	4,50 ±0,01
Turbidez (NTU)	1,95 ±0,32	1,81±0,24
Dureza total (ppm) *	75,00 ±0,78	70,00 ±0,60
Dureza cálcica (ppm) *	49,00 ±0,28	50,00 ±0,29
Dureza magnésiana (ppm) *	26,00 ±0,50	20,00 ±0,42
Alcalinidade Total (ppm) *	44,00 ±0,40	45,00 ±0,36
Condutividade(μS/cm,25°C)	125,00 ±0,10	115,70 ±0,22

Tabela 10: Resultados analíticos da água de reuso

* Partes por milhão

Fonte: Elaborado pelo autor, (2017).

A Tabela 11 apresenta os parâmetros da água bruta desejados e que permitem realizar uma comparação com os resultados analíticos obtidos neste trabalho.

Parâmetro	Limites
pH	6,8 – 8,0
Turbidez (NTU)	Max 20,0
Dureza total (ppm) *	Max 40,0
Dureza cálcica (ppm) *	Max 30,0
Dureza magnésiana (ppm) *	-
Alcalinidade Total (ppm) *	Max 60
Condutividade (μS/cm, 25°C)	Max 100

Tabela 11: Parâmetros da água industrial captada na indústria sucroalcooleira

Fonte: Adaptado de Marini, (2012).

Segundo Marini (2012), valores muito elevados de alcalinidade podem ser indesejáveis em uma água para fins industriais, uma vez que podem ocasionar problemas de formação de depósitos e corrosão. Percebe-se então que o valor encontrado para a alcalinidade está na faixa proposta pelo autor.

A etapa de filtração da vinhaça não alterou a qualidade da água de reuso quanto aos parâmetros analisados, quando comparado a água de reuso da vinhaça *in natura*.

O pH da água de reuso ficou na faixa de acidez, devendo-se então ajustá-lo para a faixa recomendada, para que o mesmo não possa causar corrosão ou danos nos equipamentos ou tubulações da planta industrial.

Os bicarbonatos de cálcio e de magnésio, que também são responsáveis pela alcalinidade, causam a dureza, que pode variar de zero a centenas de miligramas por litro, dependendo da fonte e do tratamento aplicado. O tratamento da água dura para a retirada de Ca²⁺ e Mg²⁺ é conhecido por abrandamento e pode ser realizado

de duas maneiras: precipitação química ou troca iônica. A escolha entre os processos depende das características da água a ser tratada, das necessidades e disponibilidade de recursos de cada empresa (MARINI, 2012).

A turbidez também é um parâmetro que indica a qualidade estética das águas para abastecimento. É um parâmetro operacional de extrema importância para o controle das etapas de coagulação-floculação, sedimentação e filtração (REIN, 2007). Entretanto, o resultado obtido permite afirmar que não seria necessário aplicar nenhum tipo de tratamento para a remoção da turbidez na água de reuso.

Tendo em vista os benefícios quantitativos alcançados pela filtração da vinhaça para a etapa evaporativa da mesma, representa-se na Figura 9 a inserção da etapa de filtração. Pode-se notar que há o surgimento de um novo resíduo sólido no processo produtivo, o qual recomenda-se incorporar aos outros existentes, assim existe também um incremento na carga de fertilizantes organominerais oriundos do processo de produção nas usinas sucroalcooleiras.

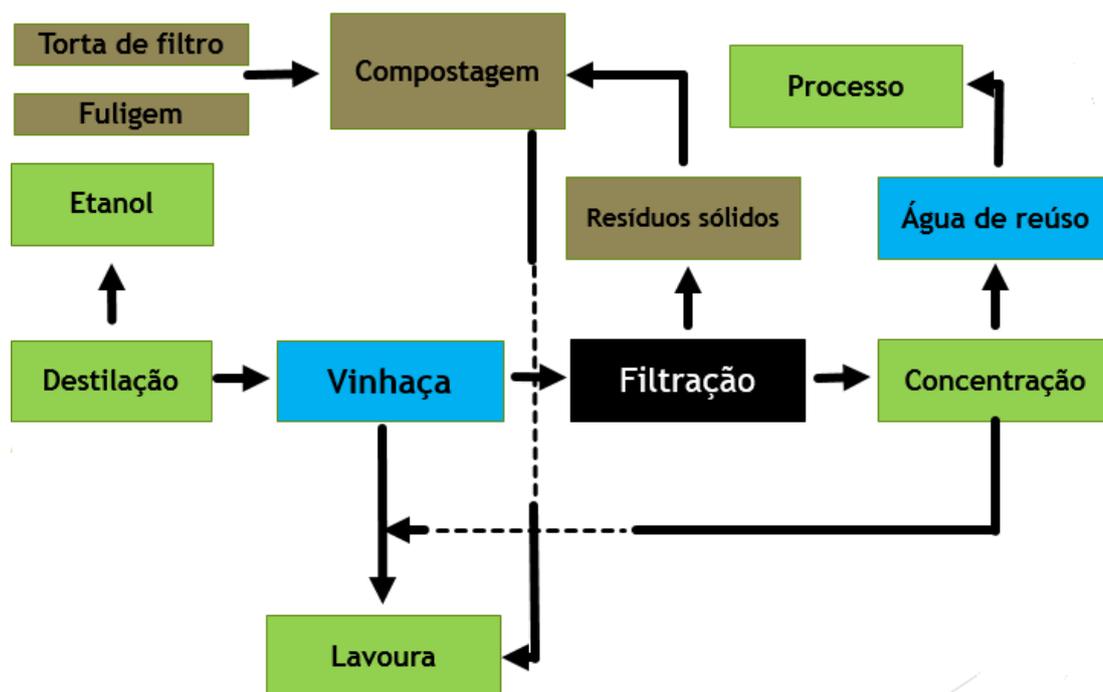


Figura 9: Etapa de filtração da vinhaça na indústria sucroalcooleira.

Fonte: Elaborado pelo autor, (2017).

5 | CONCLUSÃO

No estudo desenvolvido, foram realizadas etapas de filtração e evaporação da vinhaça em escala laboratorial, analisando-se as propriedades físico-químicas da água gerada, onde verificou-se que a etapa de filtração da vinhaça não alterou as propriedades da água de reuso. Entretanto, foi notório a maior concentração dos sólidos solúveis, 15,03 °Brix, na vinhaça filtrada, contra 9,53 °Brix na vinhaça *in natura*,

após as etapas de evaporação. Indica-se, assim, a filtração simples da vinhaça para uma maior elevação do °Brix e, conseqüentemente, maior geração de água para reuso.

Os resultados obtidos no trabalho mostram que existe a viabilidade do reuso da água a partir do processo de concentração da vinhaça de cana-de-açúcar. Pode-se utilizá-la com fins menos nobres, tais como limpeza geral, reposição de água em torres de resfriamento, ou submetida aos tratamentos para atender as necessidades dos equipamentos ou das etapas do processo.

O pH manteve-se na faixa ácida de 4,5 e dureza total de 75 ppm, enquanto recomendam-se faixas de 6 a 8 para o pH e no máximo, 40 ppm de dureza total. O consumo energético mostrou-se idêntico.

Enfim, o desenvolvimento sustentável e inovador da indústria canavieira, deve ser delineado com base no triângulo economia-sociedade-meio ambiente, e para atender à demanda de água os efluentes devem ser usados como uma ferramenta para a proteção das fontes, maximizando a eficiência e reduzindo a captação nas fontes. Os efluentes devem ser vistos como uma oportunidade, em vez de subproduto.

REFERÊNCIAS

AMORIM, Henrique V.; LEÃO, R. M. **Fermentação alcoólica: ciência e tecnologia**. Piracicaba. Fermentec, 2005.

BASSO, Luiz C., AMORIN, Henrique V. de, OLIVEIRA, Antônio J. de, LOPES, Mário L. **Yeast Selection For Fuel Ethanol Production On Brazil**. Federation of European Microbiological Societies, FEMS Yeast Res v.8, p.1155–1163, ago. 2008.

CARVALHO, Túlio Camaçari. **Redução do volume de vinhaça pelo processo de concentração**; Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia Mecânica, Bauru, SP- 2011.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Conab), **disponível em**: <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&t=2>, acesso em:10 de abr. 2015.

CRH - CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. **Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo - PERH 2012-2015** - Volume I. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Saneamento e Recursos Hídricos, São Paulo, 2013.

LEITE, Inácio Ramos. **Avaliação da ação de antibiótico natural na fermentação alcoólica contaminada por cultura mista**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2011.

MAGALHÃES, Andollini. **Metabolismo das Fermentações**. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2010.

MARINI, Valter. **Apostila prática de tratamento de águas industriais- Fluid-Brasil**, apostila elaborada por Valter Marini. São Paulo, 2012.

PASSOS, R. R G. **Avaliação energético-econômica da utilização da vinhaça via biogás ou evaporação seguida de incineração** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica. São Paulo, 2009.47 p.

PAULA, Nélia Alves de. **Avaliação da utilização de vinhaça como líquido em lavadores de gases**. Dissertação (mestrado) – Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP – Ribeirão Preto, SP, 2011.

REIN, Peter, **Engenharia do açúcar de cana**, Verlag Dr Albert Bartens KG, Berlin, 2007. Traduzido por César Miranda e Ericson Marino, Impressão e encadernação: Elbe Drnckerei Wittenberg.

RODRIGUEZ, Mauro F. Chaves. SALAZAR, Klever Joao Mosqueira; ENSINAS, Adriano V.; NEBRA, Silvia A. Energy for Sustainable Development. **Water reuse and recycling according to stream qualities in sugar-ethanol plants**. Fev. 2013, p. 546-554.

SABESP. Companhia de Saneamento Básico de São Paulo. Norma Técnica Interna NTS 013. Revisão 1. São Paulo, 1999, SP.

SANTA CRUZ, Luiz Felipe Lomanto. **Viabilidade técnica/ Econômica/Ambiental das atuais formas de aproveitamento da vinhaça para o setor sucroenergético do Estado de São Paulo**. Dissertação (mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2011.

SILVA, F. C. da. CESAR, M. A. A.; MRAES, J. de. VILELA, M.; MENDES, C. **Diagnóstico hídrico em destilarias de álcool em São Paulo**. Bioenergia em Revista: Diálogos, Piracicaba, v. 1, n. 1, p. 93-117, jan. /jun., 2011.

SOUZA, J. K. C. et al. **Importância da irrigação para a produção de cana de açúcar no nordeste do Brasil**. Revista Educação Agrícola Superior, Brasília, v. 27, n. 2, p.133-140, 2012.

CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO, EM ESCALA INDUSTRIAL, DO LICOR NEGRO GERADO PELA ETAPA DE DESLIGNIFICAÇÃO DO ALGODÃO

Lucrécio Fábio dos Santos

Escola de Engenharia de Lorena, da Universidade
de São Paulo
Lorena – São Paulo

Flávio Teixeira da Silva

Escola de Engenharia de Lorena, da Universidade
de São Paulo
Lorena – São Paulo

Teresa Cristina Brasil de Paiva

Escola de Engenharia de Lorena, da Universidade
de São Paulo
Lorena – São Paulo

RESUMO: Celulose é uma matéria-prima utilizada mundialmente em várias aplicações industriais, dentre elas na produção de tecidos, tintas, fibras e explosivos. Para produzir explosivos, reage-se a celulose com uma mistura ácida para obter a nitrocelulose e esta associada a outros materiais fornece diversos tipos de explosivos: pólvoras, dinamites, propelentes e outros. O processo de obtenção da Nitrocelulose envolve várias etapas, dentre elas a separação mecânica do algodão, tratamento químico: deslignificação e branqueamento, e nitração da celulose. A etapa de deslignificação gera o licor negro, um efluente tóxico e com elevadas carga orgânica e cor. As principais análises de caracterização nos efluentes in natura e tratado foram pH, cor, COT, DQO, DBO, sólidos e

toxicidade. O efluente in natura apresentou pH de 12,4, cor de 27.065 UC, DQO de 7.615 mg/L, DBO de 4.413 mg/L, COT de 2.455 mg/L, ST de 8.613 mg/L, STF de 3.845 mg/L e STV de 4.7686 mg/L. Após a caracterização, o efluente foi tratado quimicamente, em escala industrial, seguido de tratamento biológico, em escala piloto. A integração de processos possibilitou reduzir a DQO em 97%, a DBO em 99%, o COT em 97%, bem como não foram detectados níveis de toxicidade no efluente tratado, indicando que o sistema de tratamento integrado é promissor para remediação do licor negro.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente. Licor negro. Deslignificação. Nitrocelulose. Explosivo

ABSTRACT: Cellulose is a raw material used worldwide in several industrial applications, among them in the production of fabrics, fibers and explosives. To produce explosives, the cellulose is reacted with an acidic mixture to obtain the nitrocellulose and this one associated with other materials supplies several types of explosives: gunpowder, dynamites, propellants and others. The process of obtaining Nitrocellulose involves several steps, among them the mechanical separation of the cotton, chemical treatment: delignification and bleaching, and nitration of the cellulose. The delignification step generates the black liquor, a toxic effluent with high organic load and color.

The main characterization analyzes in natura and treated effluents were pH, color, TOC, COD, BOD, solids and toxicity. The in natura effluent presented pH of 12.4, color of 27,065 UC, COD of 7,615 mg/L, BOD of 4,413 mg/L, TOC of 2,455 mg/L, TS of 8,613 mg/L, TFS of 3,845 mg/L and TVS of 4,7686 mg/L. After characterization, the effluent was chemically treated by industrial scale, followed by biological treatment, by pilot scale. The integration of processes made it possible to reduce COD by 97%, BOD by 99%, TOC by 97%, and no toxicity levels were detected in the treated effluent, indicating that the integrated treatment system is promising for the remediation of black liquor.

KEYWORDS: Effluent. Black liquor. Delignification. Nitrocellulose. Explosive

1 | INTRODUÇÃO

Esgotos sanitários, se lançados sem tratamento ou tratados inadequadamente, causam sérios danos ao ecossistema aquático porque são inerentemente poluentes. Podem conter, dentre outros, micropoluentes e alta carga orgânica. A ocorrência destes contaminantes no ecossistema aquático é frequentemente associada a vários efeitos negativos, incluindo toxicidade de curto e longo prazos, efeitos de desregulação endócrina e resistência a antibióticos de microrganismos (WANG *et al.*, 2014). Logo, estes contaminantes devem ser eliminados para lançamento no corpo receptor (ROTTA; MINKEA; STEINMETZB, 2017).

Para minimizar os efeitos negativos desses lançamentos, várias técnicas de tratamento são pesquisadas e propostas. Porém, às vezes, os custos para implantação industrial dessas pesquisas são proibitivos. Para que as águas residuais sejam lançadas no meio ambiente ou em uma estação de tratamento biológico, há que se ter um tratamento prévio visando reduzir os efeitos dos compostos recalcitrantes sobre a biota do sistema (GIL-PAVAS; GOMEZ; GARCIA, 2017).

Processos físicos, químicos, biológicos ou a integração destes estão entre as alternativas para remediação de efluentes. Os tratamentos químicos são caracterizados pela remoção ou conversão de contaminantes devido à adição de produtos químicos e pelas reações químicas. A coagulação, seguida da precipitação, e oxidação química são exemplos de processos químicos. A precipitação química se dá pela adição de um reagente capaz de, em contato com o material que se deseja precipitar, reagir e formar um precipitado estável de fácil remoção, melhorando a qualidade do efluente final. Os de oxidação se caracterizam por transformar a matéria orgânica em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, especialmente os radicais hidroxila (GIL-PAVAS; GOMEZ; GARCIA, 2017; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Nos tratamentos biológicos, a remoção de contaminantes ocorre via atividade biológica, que reproduzem, de certo modo, os processos naturais que ocorrem nos corpos d'água após o lançamento do despejo, onde o material orgânico é transformado

em substâncias inertes por mecanismos naturais: autodepuração. Dentre os tratamentos biológicos, o processo de lodos ativados é o mais comum e amplamente utilizado (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; SANT'ANNA, 2013; METCALF; EDDY, 2016). Este processo consiste na manutenção de uma massa ativa de organismos diversificados que, em presença de oxigênio, é capaz de estabilizar a matéria orgânica presente nos despejos líquidos, onde ocorre, inicialmente, a remoção dos sólidos coloidais e dos sólidos em suspensão ocorre por aglomeração física, floculação e por adsorção dentro dos flocos biológicos. Em seguida, a matéria orgânica é decomposta por processo de oxidação biológica, transformando-se em CO_2 , H_2O , NH_3 , novos organismos, energia e outros produtos. O processo de lodos ativados pode integrar-se a outros processos para melhorar a qualidade do efluente final (METCALF; EDDY, 2016; von SPERLING, 2016).

Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis e derivados de lignocelulose (papel/celulose e nitrocelulose) possuem vários compostos químicos tóxicos que, além de apresentar cor intensa pela presença de lignina e de seus derivados, que dificultam a passagem de luz e prejudicam a fotossíntese, possuem elevada carga orgânica (AMARAL; ANDRADE; LANGE, 2013).

A nitrocelulose é a principal matéria-prima na produção de pólvoras, propelentes e dinamites à base de nitroglicerina. A fabricação da nitrocelulose envolve várias etapas (Figura 1), dentre elas a separação mecânica e tratamento químico (deslignificação e branqueamento) do algodão, nitração da celulose e estabilização da nitrocelulose (SANTOS, 2001). Estas etapas geram efluentes que, se não tratados poluem o meio ambiente (DURÁN *et al.*, 2010; AMARAL; ANDRADE; LANGE, 2013).

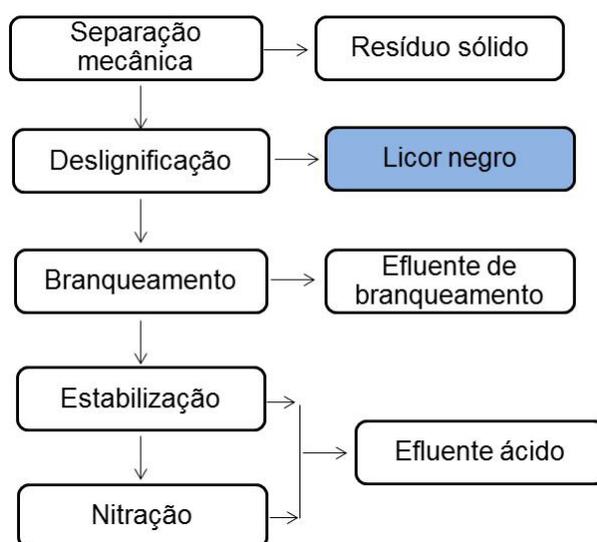


Figura 1. Principais etapas da produção de nitrocelulose e seus respectivos efluentes

Neste trabalho, será dada ênfase apenas à deslignificação, que é a etapa que gera o licor negro, o efluente mais crítico do processo de obtenção de nitrocelulose.

Deslignificação: esta etapa é realizada em 4 autoclaves, com capacidade de

6.200 L/cada, onde são adicionados em torno de 1.050 kg de algodão pré-tratado mecanicamente e 5.200 L de solução de hidróxido de sódio (25 g/L), previamente preparada, cuja concentração de álcali deve ser controlada na solução extrativa, para se obter uma celulose com alto grau de cristalinidade, baixa degradação e com alto rendimento (TEMMING; GRUNERT; HUCKFELDT, 1973; ZHBANKOV *et al.*, 1989).

Em seguida, a autoclave é fechada e a temperatura é elevada para 150°C, com o uso de vapor. Com o aumento da temperatura, a pressão aumenta para cerca de 6 kgf/cm². Dependendo do tipo de nitrocelulose a ser produzida, o tempo de cozimento pode variar de 80 a 90 minutos. Esta etapa remove a lignina, gorduras e ceras que envolvem a fibra de celulose, obtendo-se, por autoclave, em torno de 5.000 L de efluente (SANTOS, 2001).

Após, o algodão deslignificado é lavado exaustivamente com água, gerando, por autoclave, mais 30.000 L de efluente rico em lignina que contém grupos hidroxil, que são formados através do ataque nucleofílico dos grupos OH⁻ à molécula de lignina (GIERER, 1982; ZHI-HUA; DIMITRIS, 1997; ADLER, 1977). A clivagem das ligações éter β -O-4 é responsável pela despolimerização e solubilização da lignina. Esta clivagem é representada na Figura 2, de acordo com modelo proposto por Gierer, 1982.

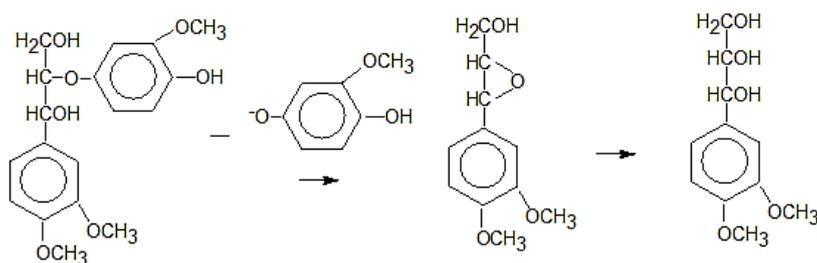


Figura 2. Clivagem da ligação éter β -O-4 de composto modelo, gerando um epóxido e posteriormente um arilglicerol

Além dos produtos de degradação da lignina, Helmy e El-Motagali (1992) mostraram que durante o tratamento alcalino ocorrem mudanças na estrutura da celulose, em função do tempo e temperatura em que esta é exposta. Em soluções alcalinas, a celulose é oxidada pelo oxigênio, cuja reação é representada na Figura 3. Nota-se que a oxidação ocorre principalmente sobre as hidroxilas primárias, que são transformados em grupos aldeídos (II e III). As hidroxilas secundárias também são parcialmente oxidadas, gerando aldeídos. O produto resultante sofre um rearranjo intermolecular para formar um enol (IV e V). Como resultado da enolação, as ligações glicosídicas, usualmente resistentes a álcali, tornam-se facilmente hidrolisáveis em soluções alcalinas. Estas reações são conhecidas por *peeling* (FENGEL; WEGENER, 1989).

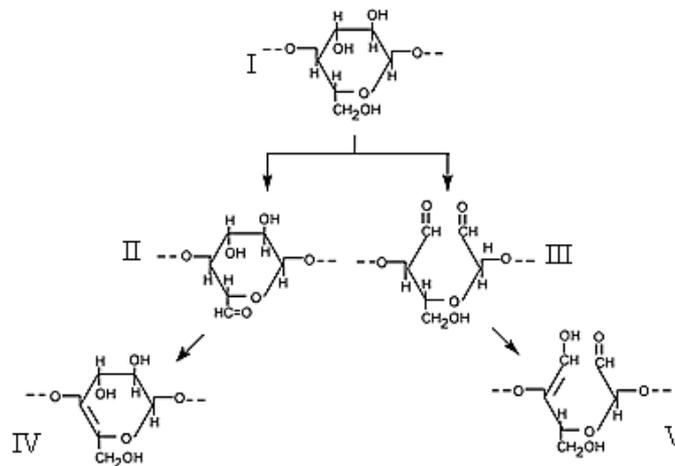


Figura 3. Representação da reação de degradação oxidativa da celulose (I), gerando compostos que contêm grupos aldeídos (II e III), os quais sofrem um rearranjo transformando-se em enóis (IV e V)

Esses compostos são arrastados pelas águas de lavagem e podem reagir com os efluentes das etapas posteriores, formando produtos de difícil degradação (HELMY; EL-MOTAGALI, 1992; PAIVA., 1999).

Os produtos resultantes, junto com os ácidos resinosos e ácidos graxos, provenientes dos extrativos, são os principais responsáveis pelas demandas química e bioquímica de oxigênio, toxicidade e elevada coloração nesse efluente (ZHI-HUA; DIMITRS, 1997; KOSTAMO; KUKKONEN; HOLMBOM, 2004). Esses compostos são arrastados pelas águas de lavagem e podem contaminar o ecossistema aquático se não forem tratados adequadamente (HELMY; EL-MOTAGALI, 1992).

Foram realizadas várias pesquisas em escala de bancada e piloto para tratamento do licor negro, as quais forneceram as bases para elaboração e execução de um projeto em escala industrial. Após tratamento químico em escala industrial, o efluente tratado quimicamente foi submetido ao processo de lodos ativados em escala piloto, cujos resultados são apresentados neste trabalho.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta Secção são apresentadas as principais etapas experimentais da pesquisa.

2.1 Caracterização do algodão

O algodão de segundo corte chega à Empresa em fardos de aproximadamente 200 Kg e é submetido à etapa inicial para a produção de nitrocelulose. Esta etapa consiste na separação mecânica de impurezas, como pedaços de sementes, cascas do algodão, corpos metálicos e sílica, através de um equipamento denominado desfibrador. Foram realizadas várias amostragens em intervalos regulares, as quais foram caracterizadas de acordo com os itens 2.1.1, 2.1.2, 2.1.3, 2.1.4 e 2.1.5.

2.1.1 Determinação de extrativos

Uma amostra de 4,5 g de algodão foi extraída com etanol 95% em um Soxhlet até o solvente tornar-se incolor. O algodão extraído e seco ao ar, para evaporação do excesso de solvente, foi submetido à secagem em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ até massa constante, determinada em balança analítica. As extrações foram realizadas em triplicata.

2.1.2 Determinação de lignina klason insolúvel em meio ácido

A quantidade de lignina insolúvel em meio ácido foi determinada de acordo com o método Klason modificado (ASTM, 1966). Uma amostra de 2 g de algodão extraído e seco foi transferida para um béquer de 100 mL e tratada com 10 mL de H_2SO_4 72%, sob vigorosa agitação, em um banho termostatizado. A xilana foi hidrolisada à temperatura ambiente (25°C) e a celulose a $45 \pm 0,5^\circ\text{C}$, ambas por 7 min. A reação foi interrompida com adição de 50 mL de água destilada. A amostra foi transferida quantitativamente para um erlenmeyer de 500 mL, usando-se 275 mL de água destilada. Para a completa hidrólise dos oligômeros restantes, o erlenmeyer foi fechado com papel alumínio e autoclavado por 15 min a 1,05 bar. Após a descompressão da autoclave, o frasco foi retirado e resfriado à temperatura ambiente. A mistura reacional foi inicialmente filtrada para um balão volumétrico de 500 mL, o qual foi, posteriormente, avolumado com água destilada. A solução foi armazenada para análises posteriores de lignina solúvel, carboidratos e ácidos orgânicos, de acordo com os procedimentos descritos nos itens 2.1.3 e 2.1.4, respectivamente. Os sólidos retidos no papel de filtro, previamente pesado, foram lavados com aproximadamente 1,5 L de água destilada e secos em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ até massa constante. O material foi calcinado de acordo com o procedimento descrito no item 2.1.5. A quantidade de cinzas foi determinada e a massa de lignina determinada por diferença.

2.1.3 Determinação de lignina klason solúvel em meio ácido

A quantidade de compostos solúveis em meio ácido foi determinada conforme metodologia descrita por Rocha *et al.* (1993). Uma alíquota de 5 mL do hidrolisado, obtido no item 2.1.2, foi alcalinizada com NaOH 6,5 mol/L até pH 12,5 (2 mL) e diluída com água destilada em balão volumétrico de 100 mL. A absorbância da solução em 280 nm foi determinada em um espectrofotômetro UV/Visível, SHIMADZU 150-02, usando-se água destilada como referência. A concentração de lignina foi calculada com base na absortividade média da lignina em pH 12 (25 L/g.cm).

2.1.4 Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos por CLAE

Os carboidratos e os ácidos orgânicos presentes no hidrolizado foram

determinados em um cromatógrafo líquido SHIMADZU, modelo CTO-6A (ROCHA *et al.*, 1997). Uma alíquota de 40 mL do hidrolizado, obtido no item 2.1.2, teve pH ajustado com NaOH 6,5 mol/L de 0,6 para a faixa de 1 a 3 e, em seguida, foi diluída com água destilada em um balão volumétrico de 50 mL. O hidrolizado ácido foi extraído em cartuchos de extração sólida Sep-Park C18 (Waters), para remoção de compostos aromáticos e, então, uma alíquota foi injetada (20 μ L) em uma coluna Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm, *Bio-Rad Laboratories Ltd*) acoplada a uma pré-coluna trocadora de cátions. Como fase móvel foi empregada H₂SO₄ 0,005 mol/L com vazão de 0,6 mL/min, a 45°C, conforme procedimento descrito por SILVA (1995). Os compostos foram monitorados com um detector de índice de refração (IR) SHIMADZU R10-6A. As áreas dos picos, que correspondem às hexoses e às pentoses, foram utilizadas para calcular as massas de glucana e xilana, respectivamente. Essas massas foram divididas pelo peso seco do material inicial e multiplicadas pelo fator de hidrólise. Os fatores de hidrólise para conversão de glicose e celobiose em glucana são 0,90 e 0,95, respectivamente. De maneira análoga, xilose e arabinose foram convertidas em xilana e o ácido acético em grupos acetil, usando-se os fatores 0,88 e 0,72, respectivamente. As concentrações de celobiose, glicose, xilose, arabinose, e ácido acético foram determinadas a partir de curvas de calibração obtida com padrões analíticos.

2.1.5 Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas no algodão foi feita de acordo com a metodologia descrita por Silva (1995). Uma massa seca de 0,5 g, obtida no item 2.1.1, foi pesada com incerteza de 0,1 mg em um cadinho de porcelana. Em seguida, o material foi calcinado, inicialmente a 300°C, por 1 hora e depois por mais 2 horas a 800°C. Após a calcinação, o cadinho foi resfriado em dessecador e a massa de cinzas determinada. A massa de cinzas da lignina foi usada para corrigir o teor de lignina insolúvel, determinado no item 2.1.2. O teor de cinzas foi calculado pela Equação 1.

$$Cz (\%) = (M_2 - M_1) / M_3 \times 100 \quad (1)$$

Onde: Cz = massa de cinzas expressa em porcentagem;
M₁ = massa do cadinho calcinado vazio (g);
M₂ = massa do cadinho com cinzas (g);
M₃ = massa de sólido seca (g).

2.2 Coleta e caracterização do efluente

As amostras foram coletadas nas condições mais críticas de lançamento: primeiro e segundo descartes do processo de deslignificação, que juntos deram origem ao licor negro, que foi caracterizado em pH, cor, demandas química (DQO) e bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT), sólidos suspensos totais (ST), sólidos

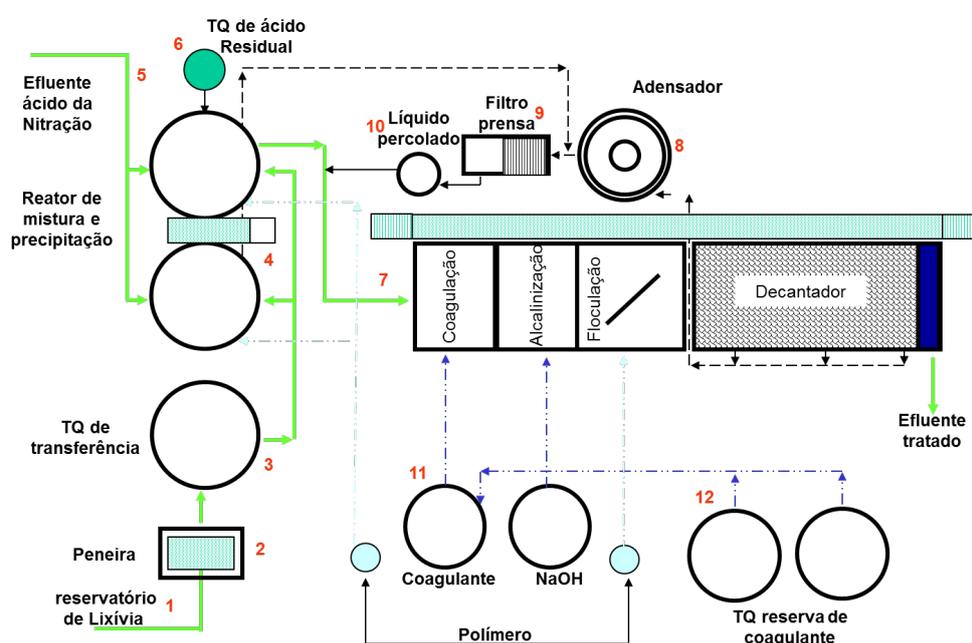
totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV). A caracterização dos efluentes in natura e tratado foi realizada de acordo com Standard Methods e APHA-AWWA, conforme os parâmetros previstos na Seção II, Artigo 18 do Decreto Estadual 8.468, de 1976 da CETESB, e Seção II, Artigo 16 da Resolução CONAMA 430/2011, bem como foram realizados testes de toxicidade frente ao microcrustáceo *Artemia salina*.

2.3 Ensaio de toxicidade

Os ensaios de toxicidade foram realizados em triplicata, de acordo com Hartl e Humpf (2000), modificado. O procedimento experimental consistiu em incubar cistos (ovos) de *Artemia salina* de alta eclosão, sob temperatura entre 28 a 30°C (temperatura obtida através de uma lâmpada comum de 60 W, afastada de 20 cm), por um período de 24h, em uma solução de NaCl, de concentração 3,8% (P/V), preparada a partir do sal previamente seco e água deionizada (o sal e os ovos foram adquiridos em lojas que vendem alimentos para peixes). Após a eclosão, as larvas foram separadas e colocadas em frascos de 5 mL, nos quais havia 1 mL da solução salina. Em cada frasco foram colocadas 10 larvas e, em seguida, foram adicionados 1,5 e 3,0 mL dos efluentes, correspondendo a concentrações de 30 e 60% (V/V), respectivamente. Em seguida, os frascos foram avolumados para 5 mL com a solução salina e incubados por mais 24 horas, sob as mesmas condições de temperatura. Fez-se uma prova em branco, ou seja, sem adição de efluente. Após esse período, foram contadas as larvas mortas e vivas em cada frasco para avaliação da viabilidade, sendo o resultado expresso em porcentagem de larvas mortas.

2.4 Tratamento químico do licor negro, em escala industrial

A Figura 4 apresenta o esquema da estação de tratamento projetada para tratar o licor negro, com capacidade nominal de 40 m³/h.



2.4.1 Sequência das etapas

O licor negro chega à estação por uma tubulação de PVC, de 4 polegadas (1). Passa por uma peneira (2) para reter os sólidos grosseiros em suspensão. Em seguida, por gravidade, é enviado para o tanque de transferência (3) e deste, por bombeamento, é enviado para os tanques de reação/precipitação (4), os quais são operados em batelada e de forma alternada. Nesta etapa, acidifica-se o licor negro até pH menor que 1,5, utilizando-se o efluente ácido da etapa de nitratação (5), e na falta deste utiliza-se ácido sulfúrico residual (6). O tempo de processo nos tanques de reação/precipitação é de aproximadamente 2 horas. Após, o sobrenadante segue para um tanque compartimentado (7), onde ocorrem os processos de coagulação, floculação, ajuste de pH e decantação. O precipitado retido nestes tanques é enviado para o adensador de lodo (8) e deste para o filtro-prensa (9). O percolado do filtro-prensa volta para o sistema de tratamento. A sequência final de tratamento ocorre no compartimento de decantação do tanque (7), finalizando o tratamento químico.

As Figuras 5a e 5b mostram parte dos equipamentos utilizados nesse processo de tratamento.

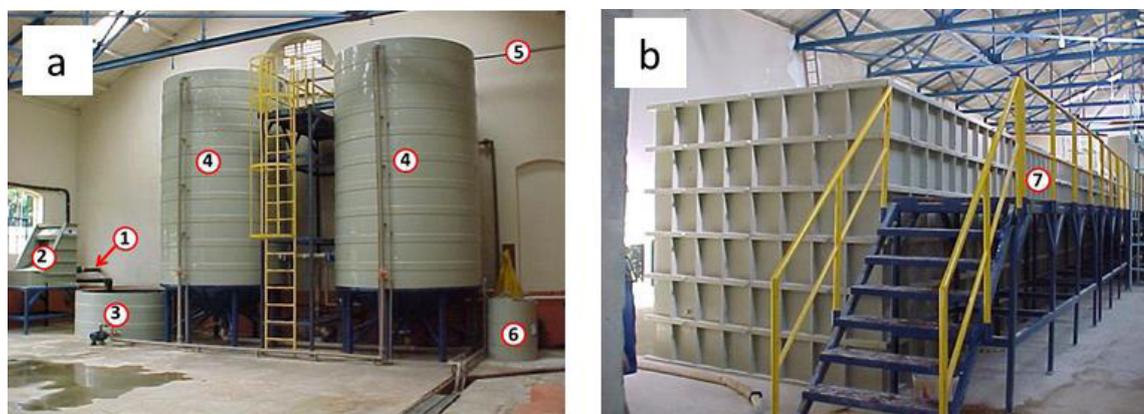


Figura 5. a) Sequência do tratamento do licor negro: 1) tubulação de PVC; 2) peneira estática; 3) tanque de transferência; 4) tanques de reação e precipitação; 5) tubulação de efluente de nitratação; 6) tanque de ácido residual; b) tanque de coagulação, correção de pH, floculação e decantação (7)

Em seguida, o efluente foi submetido ao tratamento biológico com lodos ativados, em processo semicontínuo. Alguns autores reportam que os processos químicos, como a coagulação, são amplamente utilizados como tratamento terciário para remoção de resíduos suspensos, matéria orgânica e fósforo (TRAN *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2017). Entretanto, neste trabalho o processo químico foi utilizado como pré-tratamento para o processo biológico.

2.5 Tratamento biológico

O processo biológico foi realizado em um reator de aço-inox, de 500 L, provido de três válvulas de drenagem, em sistema RBS, com ciclos de enchimento/reação/sedimentação/esvaziamento de 6h (Figura 6).



Figura 6. Vista parcial do reator biológico, com capacidade de 500L

O tempo de sedimentação do lodo variou de 20 a 30 minutos. Para suprimento de ar foi utilizado um compressor e para sua distribuição no interior do reator foram utilizados difusores. A intensidade do ar foi controlada de modos a manter a massa microbiana em suspensão e possibilitar uma concentração de oxigênio da ordem de 8 mg/L. Antes de submeter o efluente ao tratamento biológico, o pH foi corrigido para $7,0 \pm 0,3$, com solução de NaOH (10% P/V), e o monitoramento foi realizado com pHmetro da marca MICRONAL, mod. B-374 durante todo o processo. O estudo de tratabilidade foi realizado por mais de 6 meses (SANTOS, 2006).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O algodão empregado na produção de nitrocelulose foi caracterizado conforme as técnicas descritas no item 2.1. Os resultados indicaram que o algodão possui em média 77,1% de glucanas, com predominância de celulose; 2,2% de polioses, distribuídas em xilanas (1,2%), grupos metilglucurônicos (0,289%), arabinose (0,568%) e grupos acetil (0,19%) todos ligados à cadeia principal das xilanas; 8,9% de lignina Klason, sendo 2,34% do total reportado como lignina solúvel; 2,2% de compostos inorgânicos reportados como cinzas e 4,2% de extrativos, totalizando 95% de compostos identificados, cujos resultados são apresentados na Tabela 1.

Componentes	Composição (%)
Glucanas (com predominância de celulose)	77,1 ± 0,9
Xilanas	1,2 ± 0,1
Grupos metilglucurônicos ligados às xilanas	0,289 ± 0,006
Arabinose ligada às xilanas	0,568 ± 0,004
Grupos acetil ligados às xilanas	0,19 ± 0,05
Lignina Klason insolúvel	6,6 ± 0,2
Lignina Klason solúvel	2,34 ± 0,04
Cinzas	2,210 ± 0,001
Extrativos	4,2 ± 0,3
Total	95 ± 2

Tabela 1. Composição química do algodão. Quantidade expressa em relação a 100 g de algodão seco

O cromatograma da Figura 7 apresenta vários compostos presentes no hidrolisado e que não identificados, o que pode justificar o não fechamento em 100% da composição do algodão.

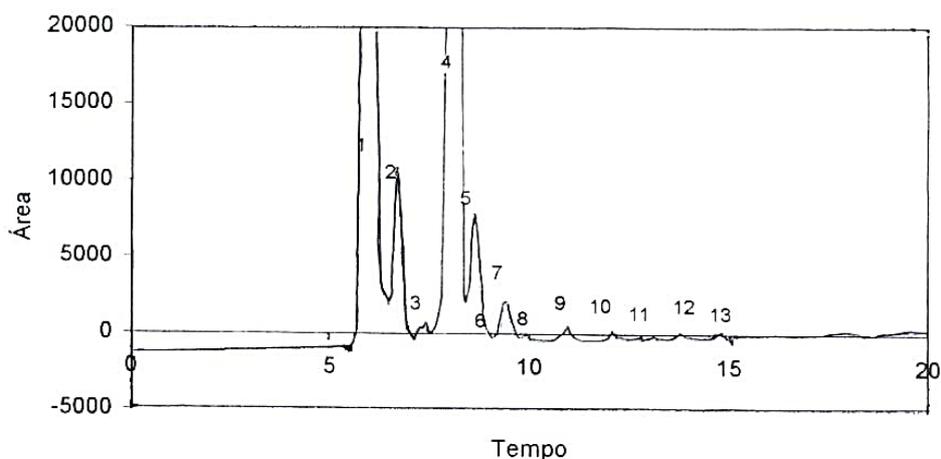


Figura 7. Cromatograma do hidrolisado obtido da hidrólise ácida do algodão.

Os tempos de retenção e áreas dos picos são reportados na Tabela 2.

Picos	Compostos	Tempo	Área
1	ni	6,019	5272195
2	Celobiose	6,712	36012
3	Grupo metilglucurônico	7,365	3908
4	Glicose	8,066	774953
5	Xilose	8,625	26280

6	ni	9,057	1842
7	ni	9,414	8500
8	ni	9,851	2603
9	ni	10,879	4250
10	ni	12,046	2453
11	ni	12,687	2108
12	Ácido acético	13,808	652
13	ni	14,637	1079

Tabela 2. Área e tempo de retenção dos picos presentes no cromatograma do hidrolizado obtido da hidrólise ácida do algodão.

ni = não identificado

A Tabela 3 apresenta os resultados da caracterização do licor negro, in natura e após cada etapa de tratamento: químico, em escala industrial, e biológica com lodos ativados, em escala piloto.

Parâmetros	Unidade	In natura	Após tratamento	
			Químico	Biológico
pH		12,4 ± 0,5	7,1* ± 0,3	7,1 ± 0,3
Cor	UC	27.065 ± 879	1.988 ± 84	2.113 ± 132
DQO		7.615 ± 252	908 ± 38	198 ± 17
DBO		4.413 ± 194	359 ± 14	43 ± 7
COT		2.455 ± 158	153 ± 10	83 ± 7
ST	mg/L	8.613 ± 232	3.472 ± 86	288 ± 13
STF		3.845 ± 103	1.540 ± 49	176 ± 16
STV		4.768 ± 129	1.932 ± 76	112 ± 9
N		25 ± 6	1,9 ± 0,2	4,7 ± 0,6
P		< 5	< 5	< 5

Tabela 3. Caracterização do licor negro, in natura e após tratamento: químico, em escala industrial, seguido de biológico em reator de 500L (Valores médios + desvio padrão)

(*) após correção com solução de NaOH, de concentração 10% (P/V)

A caracterização do efluente in natura revelou elevados valores de cor, DQO, DBO, COT e Sólidos, o que corrobora os resultados da caracterização do algodão.. Com relação à DBO, o valor encontrado (4.413 ± 194 mg/L) foi muito superior ao preconizado pelo Decreto Estadual 8.468, de 1976, Artigo 18, que estabelece 60 mg/L para lançamento nos corpos hídricos.

O tratamento químico, em escala industrial, possibilitou reduzir a cor em 93%, a DQO em 88%, a DBO em 92% e o COT em 94%, o que indica que a planta industrial

está operando de forma satisfatória. Comparando o efluente in natura com o efluente oriundo do tratamento biológico (integração de processos), observou-se que foi possível reduzir a DQO em 97%, a DBO em 99% e o COT em 97%. Após o tratamento biológico, não foram observadas alterações significativas na cor do efluente, sugerindo que o processo de lodo ativado não é eficaz para redução de cor.

Com relação à toxicidade, a Tabela 4 apresenta os resultados dos ensaios frente ao microcrustáceo *Artemia salina*, realizado com o licor negro, in natura e após tratamento, nas concentrações de 30% e 60%.

Concentração de efluente (%)	Morte do microcrustáceo <i>Artemia salina</i> (%)		
	In natura	Após tratamento	
		Químico	Biológico
30	100	36	0,0
60	100	62	0,0

Tabela 4. Toxicidade do licor negro, in natura e após tratamento, frente ao microcrustáceo *Artemia salina*

Constatou-se que o efluente sem qualquer tratamento prévio, nas concentrações avaliadas, causou a morte de 100% do organismo teste. A toxicidade apresentada por esse efluente sem tratamento, possivelmente, esteja relacionada à alta concentração de matéria orgânica presente em sua composição e pode ser atribuída aos compostos de baixa massa molar, derivados da degradação da lignina e dos extrativos presentes no algodão bruto (KOSTAMO KUKKONEM; HOLMBOM, 2004; SANTOS; SILVA; PAIVA, 2017).

Efluentes das indústrias de lignocelulósicos são caracterizados pela elevada toxicidade, causada por compostos como clorofenóis, cloroligninas, ácidos orgânicos, resinas ácidas, dioxinas e seus derivados (DURÁN et al., 2010). Também, o efeito sinérgico entre a matéria orgânica e os íons metálicos pode elevar a toxicidade desse tipo de efluente (KOPINK; POERSCHERMANN; STOTTMERISTER, 1995).

A toxicidade não foi eliminada totalmente pelo tratamento químico, pois morreram 36% e 62% dos organismos teste, nas concentrações de 30% e 60%, respectivamente, o que indica a necessidade de um tratamento complementar. Possivelmente, algum material remanescente não extraído pelo tratamento químico causou a morte dos microcrustáceos. Isso mostra que o tratamento químico, apesar de reduzir em mais de 90% a carga orgânica, ainda necessita de um refinamento, o que, nesta pesquisa, foi realizado com o sistema de lodos ativados.

Após tratamento biológico, não foi constatada toxicidade nas concentrações avaliadas (30% e 60%), sugerindo que o tratamento integrado é uma alternativa promissora para minimizar os compostos tóxicos presentes no efluente avaliado.

Barreto *et al.* (2009) trataram o licor negro em escala de bancada. Porém, os

autores utilizaram a combinação do processo oxidativo avançado (POA), sistema TiO_2/UV , com biológico, empregando fungo *Aspergillus* 2BNL1, isolado de um sistema de lodos ativados. Os autores empregaram um reator de vidro de 250 mL de volume útil, encamisado, irradiado por uma lâmpada de baixa pressão, de 125 W (254 nm), em que a temperatura no interior do reator foi controlada pela circulação de água na camisa do equipamento. A agitação foi realizada com agitador magnético. Avaliaram os sistemas de tratamento de forma isolada e combinados. Os tratamentos com POA ou fungos de forma isolada apresentaram baixa eficiência para redução de TOC, 17,2% e 19,8%, respectivamente. Entretanto, obtiveram melhores resultados com a combinação desses processos. A combinação do tratamento com fungos seguido de fotocatalise foi mais eficiente do que o tratamento com fotocatalise seguida de fungos, cujas reduções foram de 62% e 49%, respectivamente [5].

4 | CONSIDERAÇÕES

O licor negro apresentou altos teores lignina e carga orgânica, determinados como demanda química de oxigênio (7.615 ± 252 mg/L), elevada cor (27.065 ± 879 UC) e toxicidade frente ao microcrustáceo *Artêmia salina*, o que faz desse efluente um risco potencial para o meio ambiente, se descartado sem tratamento.

Somente com o tratamento químico, em escala industrial, foi possível obter reduções significativas de cor (93%), DQO (88%), DBO (92%) e COT (94%). Entretanto, não foram suficientes para enquadrar o efluente aos padrões de lançamento exigidos pela legislação ambiental. Então, o efluente tratado quimicamente foi submetido ao processo biológico com lodos ativados, que possibilitou reduzir ainda mais os valores de DQO (198 ± 17 mg/L), DBO (43 ± 9 mg/L) e COT (83 ± 7 mg/L), permitindo, assim seu enquadramento aos padrões de lançamento.

A toxicidade não foi eliminada totalmente pelo tratamento químico. Porém, a redução obtida permitiu tratar o efluente biologicamente, o que indica que o tratamento integrado é promissor para a remediação do licor negro.

Vale salientar dois pontos importantes: (i) este trabalho possibilitou o reaproveitamento do efluente da etapa de nitrificação, e (ii) os dados da pesquisa serviram de subsídio para projetar um sistema de lodos ativados, com capacidade nominal de 260 m³/h.

REFERÊNCIAS

ADLER, E. **Lignin chemistry – past, present and future**. Wood Sci. Technol. v.11, p.169-218, 1977.

AMARAL, M. C. S.; ANDRADE, L. H.; LANGE, L. C.; Borges, C. P. **Avaliação da biotratabilidade do efluente de branqueamento de polpa celulósica por processos aeróbios e anaeróbios**. Eng. Sanit. Ambient. v.18. n 3. jul/set. p. 253-262. 2013.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF), **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18 ed. American Public Health Association. Washington. 1992.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Methods. **D.1106-56** : Standard Test Method for Lignin in Wood. 1966

BARRETO, M.R.; SOUZA, J.V.B.; SILVA, E.S.; SILVA, F.T.; PAIVA, T.C.B. **Combined photo catalytic and fungal processes for the treatment of nitrocellulose industry wastewater**, J. Hazard. Mater. v. 161, p. 1569-573, 2009.

DURÁN N, CORDI L, ASSALIN M.R., ALMEIDA E.S., MORAES S.G. **Impacto na microbiota do lodo ativado durante a aclimação com diferentes efluentes industriais**. Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, v. 7, n. 3, p. 003-011, jul/set , 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry**, Ultrastructure, Reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

GIERER, J. **The chemistry of delignification**. Part 2. Holzforchung, v. 36, n. 2, p. 55-64, 1982.

GIL-PAVAS E, GOMEZ ID, GARCÍA MAG. **Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment**. Journal of Environmental Management 191 p. 189-197, 2017.

HARTL, M.; HUMPF, H.U. **Toxicity assessment of using the brine shrimp (Artemia salina) bioassay**. Food and Chemical Toxicology, v. 38, p. 1097-1102, 2000.

HELMY, S.A.; EL-MOTAGALI. **Polymer degradation and stability: studies of the alkaline degradation of cellulose**. Part 1. Changes in Characteristics of cellulose with time and temperature, n. 38, p. 235-238, 1992.

KOPINK, F.D.; POERSCHERMANN, J.; STOTTMERISTER, U. **Environmental science technology**. v. 29, p. 941-950, 1995.

KOSTAMO, A.; KUKKONEN, J.V.K.; HOLMBOM, B. **Fate of wood extractives in wastewater treatment plants at kraft pulp mills and mechanical pulp mills**. Water Research. 38, p. 972-982. 2004.

LI, N.; SHENG, G.-P.; LU, Y.-Z.; ZENG, R. J.; Yu, H.-Q. **Removal of antibiotic resistance genes from wastewater treatment plant effluent by coagulation**. Water Research. v 111, p. 204-212, 2017.

METCALF, L., EDDY, H.P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**: 5 ed. McGraw-Hill. 2016. 1980 p.

PAIVA, T.C.B. **Caracterização e Tratamento de Efluente de Branqueamento TCF de Indústria de Papel e Celulose**. Unicamp. Campinas/São Paulo: 1999. 77 p. (Tese de Doutorado).

ROTTA, E.; MINKEA, R.; STEINMETZB, H. **Removal of phosphorus from phosphonate-loaded industrial wastewaters via precipitation/flocculation**. Journal of Water Process Engineering. v.17, p. 188-196, 2017.

ROCHA, G.J.M., SILVA, F.T., SCHUCHARDT, U. **Improvement of a Rapid UV Spectrophotometric Method for Determination of Lignin in Alkaline Solution**. Proceedings of the third Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components. Programme and Abstracts. Belo Horizonte/MG: set. 8 - 10. 1993. p. 73.

- ROCHA, G.J.M., SILVA, F.T, CURVELO, A.A.S., ARAÚJO, G.T. **A Fast and Accurate Method for Determination of Cellulose and Other Wood Compon.** Proceedings. Curitiba/PR: 31 ago. - 5 set. 1997. p. 3 - 8.
- SANT'ANNA, G. L. Jr. *Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações.* Ed. Interciência. 2 ed. Rio de Janeiro/RJ. 418p. 2013.
- SANTOS, L. F. **Sistema de lodos ativados aplicado no tratamento de efluentes oriundos das etapas de fabricação de nitrocelulose.** Lorena, 2001. 103 p. (Dissertação de Mestrado) Biotecnologia Industrial. Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena. 2001.
- SANTOS, L. F. **Caracterização e tratamento de efluentes da fabricação de nitrocelulose.** Lorena, 2006. 102 p. (Tese de Doutorado) Biotecnologia Industrial. Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena. 2006.
- SANTOS, L. F.; SILVA, F.T.; PAIVA, T.C.B. **Characterization and treatment of effluents from the three main stages of nitrocellulose production for explosives.** IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology. V6, Issue 3, March 2017. p. 50-54.
- SILVA, F.T. **Obtenção de Insumos Químicos a partir do Aproveitamento Integral do Bagaço de Cana.** Unicamp. Campinas/São Paulo: 1995. 106 p. (tese de Doutorado).
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos.** Caderno Temático 03. LQA/Unicamp. Campinas/SP. 2004. Disponível em <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em: 31/03/2016.
- TEMMING, H., GRUNERT, H., HUCKFELDT, H. **Linters:** Technical Information on Cotton Cellulose. English Translation of the 2. ed. Revised and Augmented German Edition. 1973
- TRAN, N.; DROGUI, P.; BLAIS, J.-F.; MERCIER, G. **Phosphorus removal from spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment.** Separation and Purification Technology. v 95, p. 16-25, 2012.
- VON SPERLING, M. **Lodos ativados: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** 4. ed. Belo Horizonte. Departamento Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA). 2016. v. 4, 461 p.
- WANG, XC; LUO, Y; GUO, W; NGO, HH; NGHIEM, LD; HAI, FI; ZHANG, J; LIANG, S. **A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment.** Science of the Total Environment 473–474 (2014) 619-641.
- ZHBANKOV, R.G., SOCARRÁS, A., FIRSOV, S.P., QUINTELA, O., TEELAER, R.E. **Sobre los Derivados de la Caña de Azucar:** Estudios de los Cambios Estructurales Sufridos por la Celulosa del Bagaço Sometida a Tratamientos Alcalinos. 23: 1989. p. 52 - 55.
- ZHI-HUA, J.; DIMITRIS, S.A. **Isolation and characterization of residual lignins in kraft pulps.** Canada: Department of Chemistry. McGill University and Pulp and Paper Res. University Street, 1997. p.1-6.

SACCHAROMYCES CEREVISIAE FED-BATCH FERMENTATION AND ARTIFICIAL INTELLIGENCE METHOD FOR ADJUSTING MODEL PARAMETERS TO EXPERIMENTAL DATA

Marco César Prado Soares

University of Campinas, School of Mechanical
Engineering, Laboratory of Photonic Materials and
Devices
Campinas - SP, Brazil

Gabriel Fernandes Luz

University of Campinas, School of Chemical
Engineering, Department of Products and
Processes Development
Campinas - SP, Brazil

Aline Carvalho da Costa

University of Campinas, School of Chemical
Engineering, Department of Products and
Processes Development
Campinas - SP, Brazil

Matheus Kauê Gomes

University of Campinas, School of Mechanical
Engineering, Laboratory of Photonic Materials and
Devices
Campinas - SP, Brazil

Beatriz Ferreira Mendes

University of Campinas, School of Mechanical
Engineering, Laboratory of Photonic Materials and
Devices
Campinas - SP, Brazil

Lucimara Gaziola de la Torre

University of Campinas, School of Mechanical
Engineering, Laboratory of Photonic Materials and
Devices
Campinas - SP, Brazil

Eric Fujiwara

University of Campinas, School of Mechanical

Engineering, Laboratory of Photonic Materials and
Devices
Campinas - SP, Brazil

ABSTRACT: The fermentation process parameters vary with a range of factors, such as the temperature and the composition of the fermentation broth. In order for being used as important project and process monitoring tools, these parameters should be constantly recalculated. In this research, a fermentation model for fed-batch reaction mode is presented, and experimental data are used for showing computation methodologies for recalculating the parameters.

KEYWORDS: Fermentation; Fed-Batch; Reaction parameters; Computational methodology.

1 | INTRODUCTION

Mathematical models are of immense importance for Chemical Projects, especially when there is a finite amount of experimental data available. In the case of the fermentation, models show a high degree of uncertainty associated with the lack of knowledge about the multiple routes and metabolic pathways of the cells and to the differences between individual

cells, commonly treated as homogeneous populations (Bailey and Ollis, 1986; Shuler and Kargi, 2002; Doran, 2013). It is so necessary to compare the predictions to the experimental data, since the parameters of the microbial growth can change for several reasons (Rivera *et al.*, 2007; Andrade *et al.*, 2009): Powchinda and Strehaiano (1999) showed that the reaction rate, in an alcoholic fermentation, is a function of the sugar used as substrate and, if sucrose was used, the rate was inferior than the observed for glucose or fructose. Rivera *et al.* (2007), in turn, applied two different culture media, one with diluted sugar cane molasses, and other with MgSO_4 and yeast extract. Besides varying only a few components, the modifications resulted in statistically significant differences in model parameters. Other problems regarding the modelling that can be pointed out are: as the composition of the fermentation broth is constantly varying due to the uptake of substrates and to the action of extracellular enzymes produced by the yeast, the effect of the variation of the specific growth rate related to the modification in this composition is able to produce considerable oscillations in reaction rate (Andrade *et al.*, 2009); and there is an increase in the difficult of controlling the broth temperature as the reactor volume rises, producing considerable oscillations of the temperature, which compromise the quality of the models (Andrade *et al.*, 2009).

Then, the predictions are only valid for a very strict group of experimental conditions, and a strategy for dealing with this problem is the use of adaptive hybrid models with neural network analysis, which combine the equations from the mass and energy balances with artificial intelligence, and use the available experimental data for correcting the process parameters in accordance to the actual environmental conditions (Rivera *et al.*, 2007). It is recommended that the recalculation of the parameters should be performed as a routine procedure (Andrade *et al.*, 2009), and this procedure is not important only for laboratorial operation, but also for the fermentation industries, since they are subject to even more frequent changes in composition of the culture medium and broth composition. Different harvests, for example, can show differences in the chemical composition of the vegetal material used as substrates, as commonly observed for sugarcane molasses (Rivera *et al.*, 2007).

In this research, fermentation experiments with *Saccharomyces cerevisiae* were conducted in fed-batch reaction mode, using complex media as substrate, and neural network analysis was used for recalculating the parameters previously obtained for Atala *et al.* (2001).

2 | FERMENTATION MATHEMATICAL MODEL AND FED-BATCH EXPERIMENTS

The mathematical model applied to this research was the Monod (Equations 1 to 3) with the corrections for the fed-batch model described by Wang and Sheu (2000), Equations 4 to 7. In the equations, μ is the specific cell growth rate; μ_m is the maximum cell growth rate; S is the substrate concentration; K_M is the Monod constant; q_p is the

specific product formation rate; $Y_{P/X}$ is the theoretical relation between the product formation and the cell growth; m_p is the rate of product formation not related to the cell growth; μ_s is the specific substrate uptake rate; $Y_{X/S}$ is the theoretical relation between the cell growth and the substrate uptake; m_s is the rate of substrate uptake not related to the cell growth (metabolic activities); V is the instant volume of the fermentation broth; F is the feed flow rate (containing only substrate); t is the time from the beginning of the fed-batch; X is the instant cell concentration; P is the instant product concentration; and S_F is the substrate concentration on the feed flow.

$$\mu = (\mu_m) \frac{S}{K_M + S} \quad (1)$$

$$q_p = Y_{P/X} \mu + m_p \quad (2)$$

$$\mu_s = \frac{1}{Y_{X/S}} \mu + m_s \quad (3)$$

$$\frac{dV}{dt} = F \Rightarrow V = V_0 + Ft \quad (4)$$

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - \frac{F}{V} X \quad (5)$$

$$\frac{dP}{dt} = q_p X - \frac{F}{V} P \quad (6)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\mu_s X + \frac{F}{V} (S_F - S) \quad (7)$$

The culture medium was comprised by a sugarcane syrup with high application in industry, previously studied for testing a monitoring methodology based on an optical fiber sensor (Fujiwara *et al.*, 2012). The inoculum growth medium contained 2.30 g.L⁻¹ of urea, 6.6 g.L⁻¹ of K₂SO₄, 3.0 g.L⁻¹ of KH₂PO₄, 0.5 g.L⁻¹ of MgSO₄, 1.0 g.L⁻¹ of CaCl₂, 5.0 g.L⁻¹ of yeast extract, 3.0 g.L⁻¹ of thiamine, 80.0 g.L⁻¹ of total sugars, and 0.3 mg.L⁻¹ of trace elements. The bioreactor was kept under 33 °C, pH 5.0, and 100 rpm agitation for 3 hours, with feed flow $F=0.33333$ L.h⁻¹. The total sugars concentration of the feed current, S_F , and the initial concentration of cells, X_0 , were different in each experiment, and the bioreactor initial volume of substrate solution was fixed in $V_0=0.5$ L. The fermentation model parameters were initially considered equal to the ones obtained by Atala *et al.* (2001) for the temperature of 33 °C: $\mu_m=0.4197$ h⁻¹, $K_M=4.1$ g.L⁻¹, $Y_{P/X}=8.7651$ g.g⁻¹, $Y_{X/S}=0.0539$ g.g⁻¹, $m_p=0.1$ h⁻¹, and $m_s=0.2$ h⁻¹.

After the experiments, the yeast mass, $X.V$, was evaluated with the dry-mass method, and the HPLC analysis of the fermentation broth was performed, revealing the presence of xylose, cellobiose, ethanol, acetic acid and glycerol. The experiments did

not indicate the inhibition of fermentation by the presence of the major product, ethanol, and showed a consistent difference for the parameters obtained by Atala *et al.* (2001). It was expected, since the culture media used were different and due to the fact that, in fed-batch mode, a stream of substrate is continuously added to the bioreactor, so the cells need to adapt their metabolism to the shear stresses associated to the flow (Bailey and Ollis, 1986; Shuler and Kargi, 2002; Doran, 2013).

Finally, an artificial neural network (ANN) process was used for determining the process parameters, and only the coefficient K_M was kept constant and equals to the value obtained by Atala *et al.* (2001), since it was verified that it had small effect on the quality of the adjusted model. The network consisted in a backpropagation architecture, in which the S, X, and P values are used as the input, and the ANN returns the values of μ_m , $Y_{P/X}$, $Y_{X/S}$, m_p , and m_s . The number of network layers was defined as 2, once the training time in this situation was considerably lower than the required for the networks with more layers, the number of synapses were determined as 100 for the intermediate layer, and 5 for the output layer, and the activation functions were defined as hyperbolic and sigmoid tangent, respectively.

Initially, the network was trained in accordance to the normalized values obtained in simulations for each one of 4 fed-batch experiments data set, and the training function used was the gradient descent with momentum. As the values calculated for the different experiments were considerably close, the new parameters were defined as the mean values of the ANN output data: $\mu_m = 0.186 \text{ h}^{-1}$, $Y_{P/X} = 2.660 \text{ g.g}^{-1}$, $Y_{X/S} = 0.188 \text{ g.g}^{-1}$, $m_p = 0.010 \text{ h}^{-1}$, and $m_s = 0.290 \text{ h}^{-1}$. In order to verify the performance of the training, the results of the model predictions were compared to the data obtained for a fifth experiment, and it was considered that the model predictions were in accordance to the experimental data, showing deviations lower than 20%. This process for obtaining the model parameters with the ANN is summarized in Figure 1 and the results obtained for the five experiments, compared to the model predictions, are shown in Figure 2.

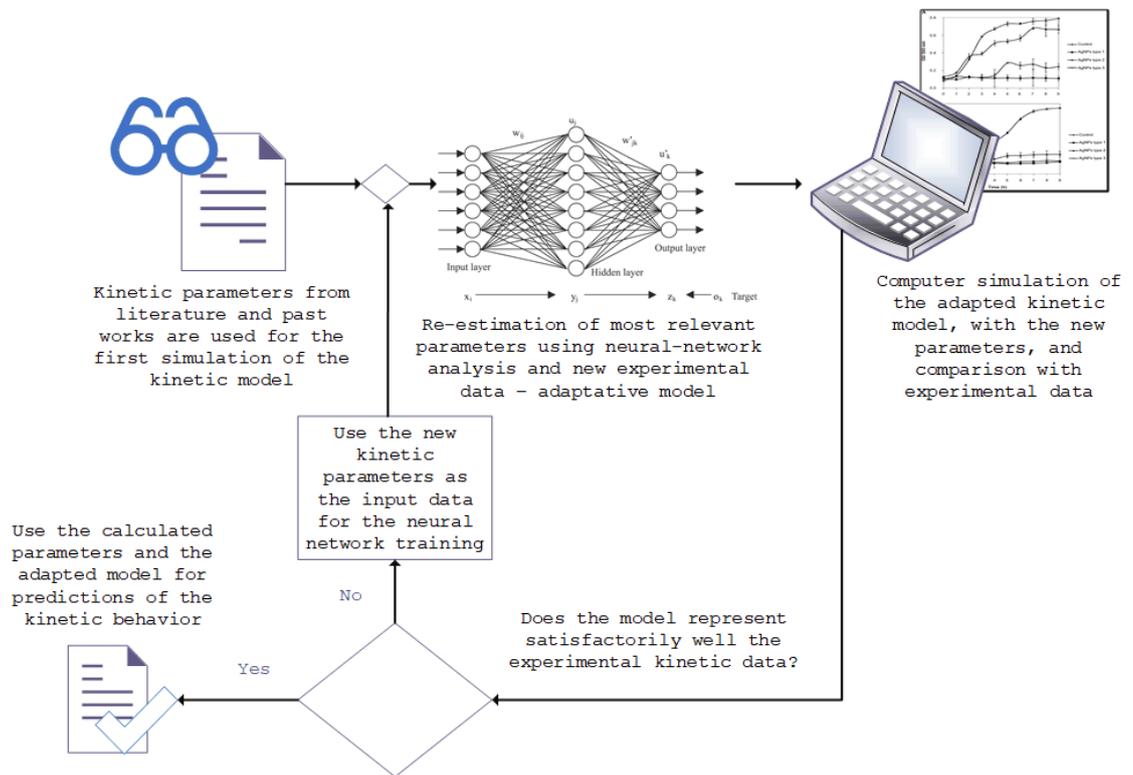


Figure 1. Process of recalculating the kinetic parameters of the fermentation process with neural network analysis.

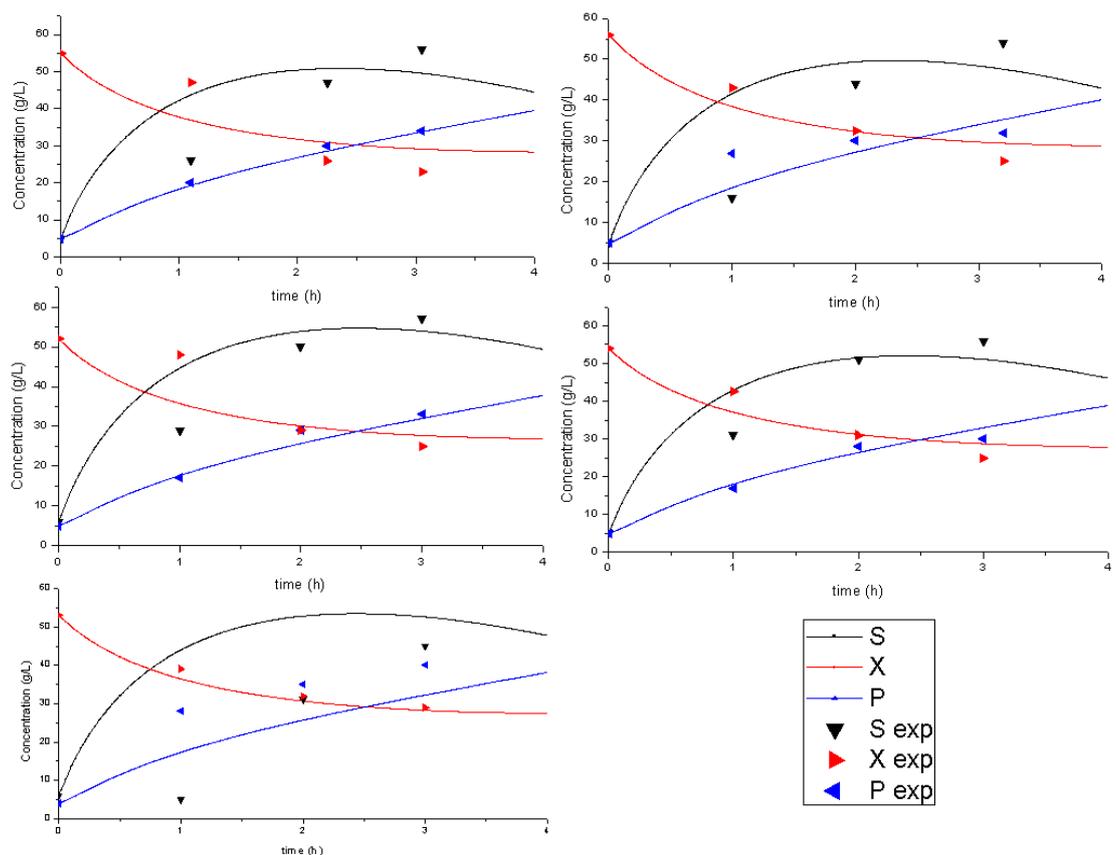


Figure 2. Experimental data obtained, and fermentation profiles calculated with the model with the recalculated parameters (concentration in g.L⁻¹ vs. time in h). The experiments are represented by the points and the subscript "exp", whereas the model is represented by continuous lines. S, X and P indicates the concentration profiles of substrate, cell biomass, and products, respectively.

3 | CONCLUSIONS

Besides being a powerful tool for equipment and manufacturing projects, the fermentation kinetic models treat as constants some parameters that should be continuously recalculated, since they depend on a series of external factors.

The models can show different degrees of complexity, according to the operation mode used and to the experimental data available. In this work, it was showed how computational neural network tools can be used for allowing a professional to perform the process of modelling and recalculating parameters for the fed-batch mode in accordance to the experimental data, obtaining results that fits satisfactorily well the experiments, with errors not greater than 20%.

Despite the importance for the calculus of mass balances and for the prediction of the fermentation production, it is important to emphasize that the results are reproducible, but the parameters obtained should be only applied with confidence for the particular environmental conditions of the research, being considered as initial approximations for other studies.

4 | ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported in part by Sao Paulo Research Foundation (FAPESP) under grants 2017/06190-7 and 2017/20445-8, CNPq and CAPES.

The paper was firstly presented on **Brazilian Chemical Engineering Conference (COBEQ 2018, 23 Sep- 26 Sep, São Paulo, Brazil)** and published on COBEQ 2018 Proceedings (Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.5, pp.2010-2014, DOI: 10.5151/cobeq2018-PT.0532).

REFERENCES

ANDRADE, R. R.; RIVERA, E. C.; ATALA, D. I. P.; MACIEL FILHO, R.; MAUGIERI FILHO, F.; COSTA, A. C. Study of kinetic parameters in a mechanistic model for bioethanol production through a screening technique and optimization. **Bioprocess Biosyst. Eng.**, v.32, p. 673-680, 2009.

ATALA, D. I. P.; COSTA, A. C.; MACIEL FILHO, R.; MAUGIERI FILHO, F. Kinetics of ethanol fermentation with high biomass concentration considering the effect of temperature. **Appl. Biochem. Biotechnol.**, v.91-93, p. 353-364, 2001.

BAILEY, J; OLLIS, D. **Biochemical Engineering Fundamentals**. Second Edition. McGraw-Hill, 1986.

DORAN, P. **Bioprocess Engineering Principles**. Second Edition. Elsevier, 2013.

FUJIWARA, E.; ONO, E.; IAMAKAWA C. K.; IENCZAK, J. L.; ROSSELL, C. E. V.; SUZUKI, C. K. Real-time monitoring of fermentation process applied to sugarcane bioethanol production. **SPiE Proceedings: OFS-22, Beijing, China**, 2012.

POWCHINDA, O.; STREHAIANO, P. Utilization of Mixed Sugars for Alcoholic Fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. **Thammasat Int. J. Sci. Tech.**, v.4, p. 23-31, 1999.

RIVERA, E. C.; COSTA, A. C.; ANDRADE, R. R.; ATALA, D. I. P.; MAUGIERI FILHO, F; MACIEL FILHO, R. Development of adaptive modeling techniques to describe the temperature-dependent kinetics of biotechnological processes. **Biochem. Eng. J.**, v.36, p. 157-166, 2007.

SHULER, M; KARGI, F. **Bioprocess Engineering. Basic Concepts**. Second Edition. Prentice Hall, 2002.

WANG, F.-S.; SHEU, J.-W. Multiobjective parameter estimation problems of fermentation processes using a high ethanol tolerance yeast. **Chem. Eng. Sci.**, v.55, p. 3685-3695, 2000.

EXPERIMENTAL DESIGN FOR OPTIMAL PRODUCTION OF ALKALINE PHOSPHATASE UNDER LIQUID FERMENTATION WITH *Aspergillus sp*

Juliene Medeiros De Marco

University of the State of Amazonas, Superior School of Technology, Department of Chemistry Engineering
Manaus – Amazonas

Jennifer Salgado da Fonseca

HUB Technology and Innovation, University of the State of Amazonas
Manaus – Amazonas

Ricardo Lima Serudo

HUB Technology and Innovation, University of the State of Amazonas and University of the State of Amazonas, Superior School of Technology, Department of Chemistry Engineering
Manaus – Amazonas

RESUMO: No presente estudo, a enzima fosfatase alcalina foi produzida utilizando o resíduo da borra de café. O fungo utilizado foi *Aspergillus sp.* para a realização da fermentação líquida. Os testes foram realizados variando diversas condições ótimas de pH, substrato, temperatura, fermentação e tempo, usando o método de planejamento fatorial. Ao fim, a análise estatística mostrou resultados notáveis, obtendo dois grupos de condições ótimas, onde se levou em conta o tempo e substrato analisados.

ABSTRACT: In this study, the enzyme alkaline

phosphatase was produced using wasted coffee grounds. The fungi specie used was *Aspergillus sp.* to promote liquid fermentation. The tests were taken diversifying several optimal conditions of pH, substrate, temperature, fermentation and time using the method of factorial planning. In the end, the statistical analysis showed great results, obtaining two groups of optimal conditions, when it comes to time and substrate available.

KEYWORDS: factorial planning; coffee ground; alkaline phosphatase.

1 | INTRODUCTION

The alkaline phosphatase is an enzyme that belongs to the hydrolases' group acting on phosphorus compounds on alkaline pH. Known as a biological marker for osteoporosis in humans, performs bone mineralization and it has application on agriculture also, producing and synthesizing phosphate to regulate the richness and soil pH. When it comes to cosmetics, studies have shown that the alkaline phosphatase can increase the fibroblasts proliferation, smoothing expression lines and wrinkles, promoting the skin anti age (Bon, 2008; Esposito et al, 2004; Vieira, 1999; Zimmer et al, 2009).

A common and useful method to produce them is making use of various species of

microorganisms allied to the reuse of organic wastes (used as carbon source), main matter that has a really low cost. This scheme is highly cogitated, given that the enzymatic branch is a sustainable and cheap alternative and the carbon source consumes 30 to 40% of the process investments (Santana, 2012). On this scene, coffee ground comes as a massive opportunity, knowing that Brazil is currently one of the biggest in the world, with 54.4 million bags per year (CONAB, 2018).

The present study seeks to find the optimal conditions of alkaline phosphatase production, evaluating the range of pH, temperature, rotation, substrate and time using factorial planning.

2 | MATERIALS AND METHODS

2.1 Growth media and conditions

The microorganism utilized in this study was the *Aspergillus* sp., isolated at the Superior School of Technology, University of the State of Amazonas, kept and growth in HUB – Technology and Innovation, in the Biotechnology Lab, where the whole project was developed. The fungi was preserved according to the Castellani method (1967), kept under distilled and esteril water and reactivated with 50 μ L of stock suspension in a Petri dish with Sabouraud (40% dextrose, 10% peptone and 10% agar), and later inoculated into plastic tubes for extraction, at 30°C for 7 days. For the experimental design, different amounts of coffee were weighted, placed into Erlenmeyers and sterilized in the autoclave. The microorganism was inoculated using 1mL/Erlenmeyer of distilled water and gently scraping to favor detachment and create the spores' suspension. The suspension was transferred to the Erlenmeyer with a sterile pipette.

2.2 Coffee ground

The coffee ground was used as carbon source of the microorganism. The ground was drought in the heater at 100°C for 2 hours and stored in a screw lit pot, to prevent humidity and other microorganisms.

2.3 Experimental design

All experiments occurred under liquid fermentation to better evaluate the effects of temperature (28-37°C), pH (8-12), substrate (2-5%), shaking (0-150 RPM) and time (3-8 days) using the fractional factorial planning (2^{5-1}).

2.4 Enzymatic measurement

To dose the enzymatic activity, 10 μ L of p-Nitrophenilphosphate (4mM) were used, associated to 135 μ L of Tris buffer pH 10 and 35 μ L of the enzymatic extract. The samples were tested in triplicate on microplates and heated for 30 minutes at 37°C in

a thermoblock. To block the reaction, 20 μ L of NaOH 1M were used. The reading was made by the Microplate spectrophotometer Mindray MR-96A at 405 nm.

2.5 Protein measurement

The protein dosage (Bradford, 1976 adapted) was made using 18,3 μ L of water, 15 μ L enzymatic extract and 266,6 μ L of Bradford reagent reacting for 5 minutes. The reading was made by a Shimadzu UV-1800 Spectrophotometer on wavelength of 595 nm.

2.6 Data evaluation

The results were analyzed in Statistica 12.0 with ANOVA and T test using a significance level of $p = 0.05$.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

At Figure 1, was possible to verify the factors and interactions that most influenced the enzymatic activity on the process.

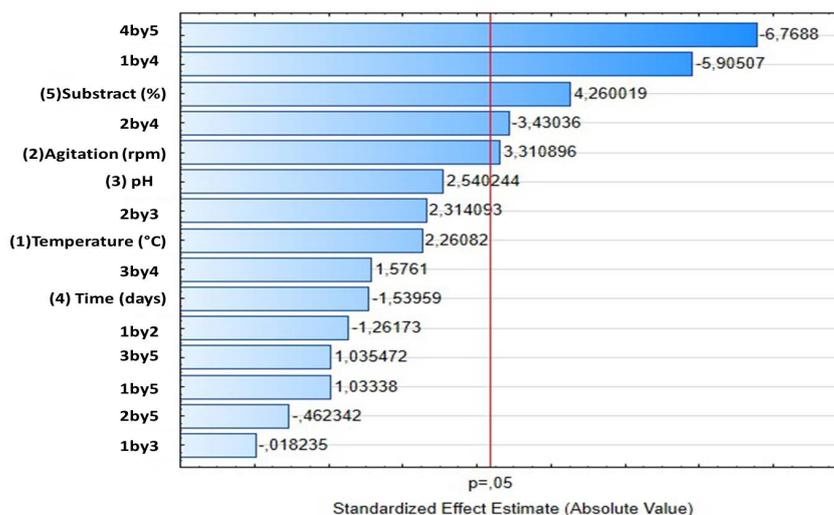


Figure 1 – Pareto chart showing the variables and more significant interactions to alkaline phosphatase production for *Aspergillus sp.*

The variables agitation and substrate and the interactions between time and substrate (4by5), temperature and time (1by4) and agitation and time (2by4) are most significant factors to the alkaline phosphatase production. It is important to emphasize that the interaction between several factors can present more influence in the results than the parameters studied isolated (Perecin et. al, 2008)

By analyzing the interaction between pH and substrate (Figure 2) under different conditions of agitation, temperature and time, it is possible to visualize the impact on alkaline phosphatase activity.

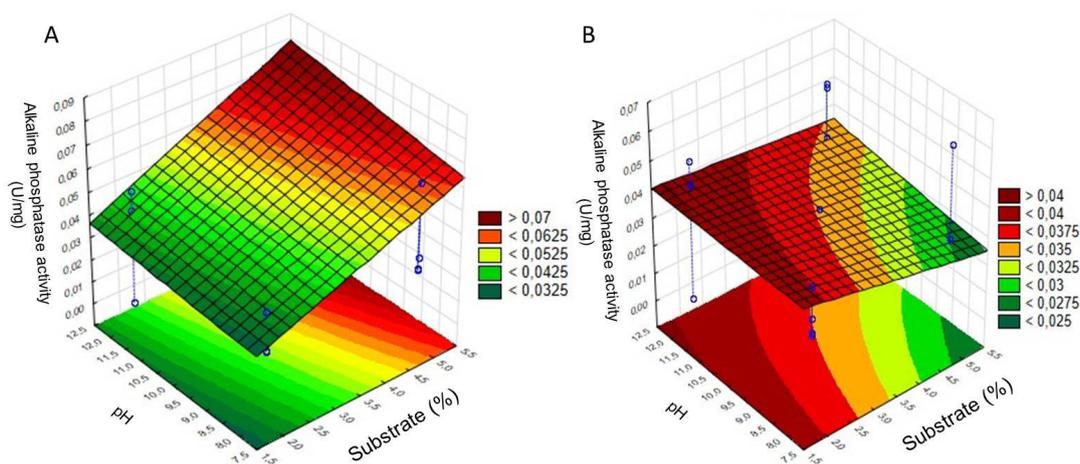


Figure 2 – Fitted surface graph showing alkaline phosphatase activity of *Aspergillus sp.* at (A) 150 rpm, 37 °C and 3 days and at (B) 0 rpm, 28 °C and 8 days against pH and substrate.

For both cases, pH 12 stands out as the most suitable, but the amount of substrate is proportional to the temperature increase, since at a temperature of 37 °C, 5% of substrate is required, while at 28 °C, 1.5% is sufficient.

According to Fonseca (2011), an alkaline phosphatase produced by *A. tamarii* has 0,479 U/mg and 1,57U/mL, higher than the result of 0,07 U/mg obtained on this study. However, when it comes to enzymatic activity (U/mL), *Aspergillus sp.* produces $\pm 27,5$ U/mL, higher than that obtained in the aforementioned previous study.

4 | CONCLUSION

The optimization of liquid fermentation showed great results in terms of alkaline phosphatase production. Based on the surface graphics, it was possible to determine the optimal region of production, setting factors for two conditions group. The first one (A) (150 rpm, 37 °C and 3 days), obtained values over 0,07 U/mg in the region of highest pH (pH 12) and substrate (range of 4,5% to 5%). This group of conditions can be applied to situations where the consumption of resources can be high, looking forward a reduced time of response.

When it comes to the second block of conditions (B) (0 rpm, 28 °C and 8 days), they proved to have good results either. The factors were set to lowest, as well as the amount of substrate (range of 1% to 2,5%), but pH 12 still is the best range to enzyme production with activity over 0,04 U/mg. This time, the conditions were ideal for situations where the response time isn't priority, and the looking forward a minimal resource usage.

The second block of conditions showed up to be more stable than the first case, when the surface graphic is more inclined, indicating vast variations of results according to the range chosen. On the other hand, the first block obtained highest results in terms of specific activity. The other variables hardly varied with the increase of enzyme

activity in each case, showing that weren't significant in the development and enzyme production. In consequence, were held stable.

REFERENCES

BON, E. P. S.; FERRARA, M. A.; CORVO, M. L. **Enzimas em Biotecnologia: produção, aplicações e mercado**. Interciência, 1^a ed. Rio de Janeiro, 2008.

ESPOSITO, E., AZEVEDO, J.L. **Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia**. Caxias do Sul: EDUCS, 2004, 510 p.

FONSECA, J. S., 2010. **Utilização De Resíduos De Castanha (Bertholletia Excelsa) Para Produção De Fosfatases Alcalinas Com Aplicação Cosmetológica**. XX CONIC.

FRANCO, V. C. **Expressão De Fosfatase Alcalina Em Escherichia Coli Sob O Controle Do Sistema De Regulação Do Operon Lac**. Master Degree. Manaus – AM 2014.

PERECINI, D., FILHO, A. C. **Efeitos por comparações e por experimento em interações de experimentos fatoriais**. Ciênc. agrotec. Vol.32 n.1 Lavras Jan./Feb. 2008.

VIEIRA, J. G. H., 1999. **Considerações Sobre os Marcadores Bioquímicos do Metabolismo Ósseo e sua Utilidade Prática**. Arq Bras Endocrinol Metab. V.43 Nº6. São Paulo.

ZIMMER, K. R. et al, 2009. **Enzimas microbianas de uso terapêutico e diagnóstico clínico**. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 10, n. 14, 123-137.

ESTUDO DO MODELO DE NÚCLEO DE RETRAÇÃO NA EXTRAÇÃO DE CAFEÍNA COM CO₂ SUPERCRÍTICO

Matheus Manhães Vieira da Silva

Universidade Federal do Espírito Santo - Campus
São Mateus – Departamento de Engenharias e
Tecnologia
São Mateus – Espírito Santo

João Víctor Melo Amaral

Universidade Estadual de Campinas -
Departamento de Engenharia de Sistemas
Químicos
Campinas – São Paulo

Carlos Minoru Nascimento Yoshioka

Universidade Federal do Espírito Santo - Campus
São Mateus – Departamento de Engenharias e
Tecnologia
São Mateus – Espírito Santo

Ana Beatriz Neves Brito

Universidade Federal do Espírito Santo - Campus
São Mateus – Departamento de Engenharias e
Tecnologia
São Mateus – Espírito Santo

RESUMO: A cafeína é um dos alcaloides mais conhecidos e amplamente utilizados nas indústrias alimentícias e farmacêutica. Os métodos convencionais para extração da cafeína requerem custosos processos de separação, além de apresentarem riscos de contaminação do extrato com resíduos de solvente utilizado. Uma alternativa muito estudada nas últimas décadas é a realização da extração usando

fluidos supercríticos, sobretudo o CO₂, por não compartilhar das mesmas desvantagens dos outros solventes e manter os ganhos em rendimentos. Este trabalho investiga o processo de extração supercrítica da cafeína com CO₂, e suas variáveis, através de modelagem e simulação com o objetivo de determinar uma representação matemática adequada do processo. O modelo escolhido foi o do núcleo em retração que caracteriza a extração, levando em consideração mecanismos como transferência de massa, difusão e solubilidade. A validade do modelo foi determinada por comparação com os resultados experimentais de Azevedo *et al.* (2008). A influência de propriedades do sistema extrativo como temperatura, pressão, vazão de solvente, tamanho de partícula foram analisadas por meio de simulações com o modelo proposto. O ajuste com os dados experimentais permitiu previsões qualitativas dos efeitos de algumas variáveis e permitiu a otimização de seus resultados.

PALAVRAS-CHAVE: Cafeína, fluidos supercríticos, extração, modelo do núcleo em retração.

ABSTRACT: Caffeine is one of the most widely known, and used alkaloids in food and pharmaceutical industries. Conventional methods for extracting caffeine require costly separation processes as well as the potential

risk of the extract contamination with the residual solvent used. Over the last few decades, one of the alternatives studied has been the extraction using supercritical fluids, especially CO₂. This is because these fluids don't have the same disadvantages over others types of solvents making them having a high performance. The aim of this study is to investigate the process of supercritical extraction of caffeine using CO₂, and its variables by modeling and simulation. Also, determine an adequate mathematical representation of this process. The chosen model was the retraction nucleus that applies the extraction taking into account mechanisms such as mass transfer, diffusion and solubility. The validity of this model was determined by comparing it to experimental results published by Azevedo *et al.* (2008). And, the influence of these extractive system properties such as temperature, pressure, solvent flow, and particle size were analyzed by simulations with the model proposed. Lastly, the adjustment with the experimental data has allowed qualitative predictions of the effects of some variables, and the optimization of their results.

KEYWORDS: Caffeine, supercritical fluids, extraction, retraction nucleus model.

1 | INTRODUÇÃO

A extração de cafeína se mostra um processo bastante atrativo, pois não só possibilita o consumo de produtos descafeínados para os grupos intolerantes, como também fornece cafeína para a indústria farmacêutica e alimentícia (GADKARI e BALARAMAN, 2000; MUKHOPADHYAY, 2000).

Os métodos menos custosos para extração da cafeína envolvem o uso de solventes orgânicos, que atingem rendimentos e seletividades altas, mas seu uso é desencorajado por diversas razões. Os solventes utilizados são nocivos ao ser humano e ao meio ambiente, o que torna perigosos os resíduos de tais processos (KOPCAK, 2003; AZEVEDO *et al.*, 2008).

Um número considerável de trabalhos se dedicou ao estudo da cinética de extração supercrítica e da modelagem da solubilidade de diversas substâncias nessas condições (HENG *et al.*, 2006).

Neste trabalho, objetivou-se modelar o processo de extração da cafeína com CO₂ supercrítico utilizando o modelo do núcleo em retração. A validação do modelo foi feita através de comparação com os resultados experimentais de Azevedo *et al.* (2008).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Dados Experimentais

A Tabela 1 apresenta as propriedades a respeito do grão e do processo.

Propriedade (símbolo)	Valor	Fonte
Porosidade do Grão (ε_p)	0,56	BELAY <i>et al.</i> , 2014
Densidade do Grão ($\rho_{\text{grão}}$)	1326 Kg/m ³	BELAY <i>et al.</i> , 2014
Tortuosidade do Grão (τ)	4	SMITH, 1970
Diâmetro do Grão (ϕ)	0,725 mm	AZEVEDO <i>et al.</i> , 2008
Fração de Cafeína	11 g cafeína/Kg café	YI-FANG, 2012
Diâmetro do Extrator (d)	4,6 cm	AZEVEDO <i>et al.</i> , 2008
Altura do Leito (h)	0,5 m	
Fração de vazios no leito (ε)	0,5	

Tabela 1. Propriedades do grão e do processo de extração.

2.2 Modelo Matemático

O modelo do núcleo em retração foi estudado como possível representação matemática da extração da cafeína de grãos de café, utilizando CO₂ supercrítico. Este modelo baseia-se nas equações de Mukhopadhyay (2000).

2.3 Método Numérico

A solução do modelo proposto só será possível através de método numérico, por tratarem-se de equações diferenciais parciais. O método adotado para solucionar as equações foi o método de Crank-Nicolson, com as seguintes condições de contorno (Eqs. 1 a 4):

$$\frac{\partial x}{\partial Z}(1, \theta) = 0 \quad (1)$$

$$x(0, \theta) - \frac{1}{Pe} \frac{\partial x}{\partial Z}(0, \theta) = 0 \quad (2)$$

$$x(Z, 0) = 0 \quad (3)$$

$$\xi_c(Z, 0) = 1 \quad (4)$$

O software utilizado para resolução do método foi o MATLAB® 2015.

3 | RESULTADOS

Na Figura 1 são apresentadas as curvas obtidas a partir da solução do modelo do núcleo em retração, em vermelho, e as curvas experimentais de Azevedo *et al.* (2008), em azul. Os parâmetros utilizados para obter os pontos calculados estão na Tabela 1.

Os valores de concentração w estimados pelo modelo foram convertidos em massa de cafeína, em gramas, com auxílio da Equação 5:

$$m = \frac{w * C_{sat} * V_{ex}}{1000} \quad (5)$$

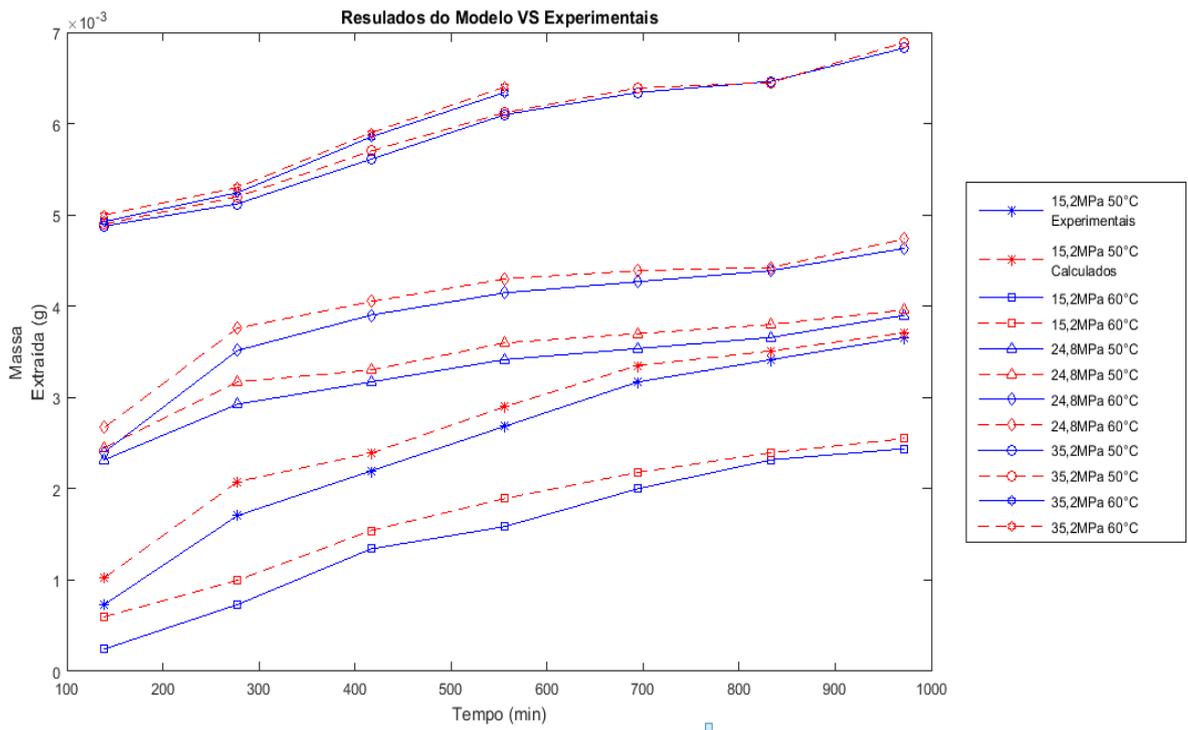


Figura 1. Plotagem dos resultados calculados e experimentais

O modelo se ajustou bem aos resultados, exceto na pressão de 15,2 MPa em ambas as temperaturas. O equacionamento que dá origem ao modelo é baseado em considerações acerca do que ocorreria durante a extração. Quanto mais fiel o processo real for a essas suposições, melhor o modelo se ajustará aos dados.

O modelo do núcleo em retração requer que haja uma camada na qual a resistência à transferência de massa seja muito maior que a resistência na parte mais externa, definindo um núcleo rico em soluto. Como a difusividade da parcela contida no núcleo não é diretamente mensurável, alguns autores como Doker *et al.* (2004) colocam essa situação de maneira diferente: o núcleo está presente quando a concentração de soluto no sólido é muito maior que a solubilidade no solvente.

4 | CONCLUSÕES

O modelo do núcleo em retração apresentou concordância moderada com os resultados experimentais consultados. No entanto, as previsões do modelo se mantiveram fiéis, de maneira qualitativa, ao que se encontra na literatura. As similaridades das complicações encontradas no emprego deste modelo neste trabalho com as encontradas por outros autores constituem fortes indícios de que o desenvolvimento de melhores correlações para os números de Sherwood e Peclet, levará a menores divergências com os dados experimentais.

REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, A. B. A.; MAZZAFERA, P.; MOHAMED, R.S.; VIEIRA DE MELO, S. A. B.; KIECKBUSCH, T. G. **Extraction of caffeine, chlorogenic Acids and lipids from green coffee Beans using supercritical carbon Dioxide and co-solvents.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 25, p. 543-552, 2008.
- BELAY, A.; BEKELE, Y.; ABRAHA, A.; COMEN, D.; KIM, H. K.; HWANG, Y. **Discrimination of defective (full black, full sour and immature) and nondefective coffee beans by their physical properties.** Journal of Food Process Engineering, v. 37, p. 524-532, 2014.
- DOKER, O.; SALGIN, U.; SANAL, I.; MEHMETOGLU, U.; ÇALIMI, A. **Modeling of extraction o β -carotene from apricot bagasse using supercritical CO₂ in packed bed extractor.** Science Direct, v.28, p.11-19, 2004.
- GADKARI, P. V.; BALARAMAN, M. **Solubility of Caffeine from green coffee tea in supercritical CO₂: a theoretical and empirical approach.** Food Science and Technology, 2000.
- HENG, P. W. S.; CHEAH, E. L. C.; CHAN, L. W. **Supercritical carbon dioxide and its applications in the extraction of active principles from plant materials.** Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 1, p. 59-71, 2006.
- KOPCAK, U. **Extração de Cafeína das Sementes da Planta de Guaraná (Paullinia cupana) com Dióxido de Carbono Supercrítico e co-solventes.** 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2003.
- MUKHOPADHYAY, M. **Natural extracts using carbon dioxide.** USA: CRC PRESS, 2000.
- SMITH, J. M. **Chemical Engineering Kinetics.** 2nd Edition. San Francisco: McGraw-Hill, 1970.
- YI-FANG, C. **Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention.** First Edition. John Wiley & Sons Inc, 2012.

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE A-TOCOFEROL EM MISTURAS DE ETANOL+ÁGUA

Iago Henrique Nascimento de Moraes

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – MG

Ricardo Amâncio Malagoni

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – MG

RESUMO: O composto α -Tocoferol, popularmente conhecido como vitamina E, é um composto lipossolúvel, ou seja, solubiliza-se em lipídeos. O grande interesse por esta vitamina se deve ao fato das inúmeras funções que ela desempenha no organismo humano, devido ao seu forte potencial antioxidante ela atua na diminuição do processo de envelhecimento das células e na proteção de doenças crônicas não transmissíveis como o câncer, doenças cardiovasculares e o mal de Parkinson. Por se tratar de uma molécula apolar, a sua solubilidade em água é muito baixa e pode se tornar maior quando um solvente apolar é colocado juntamente a água. Este trabalho, ainda em andamento, visa estudar a solubilidade da vitamina E em misturas etanol+água com frações de 25 e 50% de etanol, em temperaturas de 20 a 40°C, inclusive na temperatura do corpo humano 36,7°C. Com os resultados obtidos foi possível concluir que a solubilidade da vitamina

E aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de etanol na solução, mas estudos e experimentos ainda são necessários para verificar se há uma relação entre o aumento da temperatura com o aumento da solubilidade. **PALAVRAS-CHAVE:** α -tocoferol, solubilidade e etanol+água.

ABSTRACT: The α -Tocopherol compound, popularly known as vitamin E, is a lipid soluble compound, ie it is solubilized in lipids. The great interest in this vitamin is due to the innumerable functions that it performs in the human organism due to its strong antioxidant potential it acts in the reduction of the aging process of the cells and in the protection of non-transmissible chronic diseases such as cancer, cardiovascular diseases and Parkinson's disease. Because it is an apolar molecule, its solubility in water is very low and can become larger when a non-polar solvent is placed together with water. This work, still in progress, aims to study the solubility of vitamin E in ethanol + water mixtures with fractions of 25 and 50% ethanol, at temperatures of 20 to 40 °C, including human body temperature 36.7 °C. With the results obtained it was possible to conclude that the solubility of vitamin E increases considerably with the increase of the ethanol concentration in the solution, but studies and experiments are still necessary to verify if there is a relation

between the increase of the temperature with the increase of the solubility.

KEYWORDS: α -tocopherol, solubility and ethanol+water.

1 | INTRODUÇÃO

O termo vitamina E descreve uma família de oito antioxidantes: quatro tocoferóis (alfa, beta, gama e delta) e quatro tocotrienóis (alfa, beta, gama e delta). O alfa-tocoferol é a única forma de vitamina E produzida pelo corpo humano, logo, é a forma de vitamina E encontrada em maiores quantidades no sangue (TRABER, 1999).

A vitamina E ou α -Tocoferol é um composto lipossolúvel, ou seja, solubiliza-se em lipídeos. Sua molécula é constituída por uma cadeia grande de alcano com um grupo éter e um grupo fenol. Embora esses grupos possam formar ligações de hidrogênio com a água, a cadeia de alcano apresenta tamanho considerável para que essa molécula atue como um composto hidrofóbico (apolar) reduzindo a solubilidade da mesma em água. Porém, quando se adiciona outro solvente junto à água, como, por exemplo, o etanol, ocorre um grande aumento da solubilidade, pois surgem interações polares entre o etanol e a molécula de vitamina.

Estudos mostram que para uma fração mássica de etanol de 10%, a solubilidade aumenta 1,5 vezes e maiores efeitos podem ser observados em altas concentrações de etanol, por exemplo, para uma fração de etanol de 70%, a solubilidade aumenta aproximadamente 450 vezes devido à atração entre as cadeias de alcanos da vitamina e as moléculas de etanol (GUPTA & HEIDEMANN, 1990). A Tabela 1 apresenta a estrutura e a massa molecular dessa vitamina.

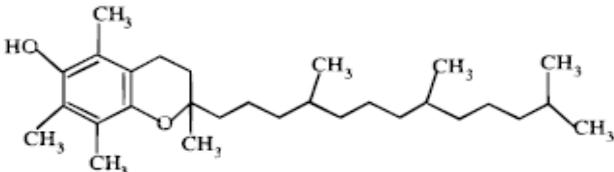
Nome	Estrutura	Massa molecular
Vitamina E		430,7

Tabela 1 – Fórmula estrutural e massa molecular da vitamina E

O estudo da solubilidade da vitamina E pode ser feito com o uso de células de equilíbrio semelhantes às utilizadas em Malagoni (2006) e Oliveira et al. (2013). O método utilizado nesses trabalhos proporcionou a obtenção de dados de solubilidade confiáveis tanto para solutos orgânicos e inorgânicos.

O objetivo deste trabalho foi determinar experimentalmente a solubilidade da vitamina E em misturas de etanol+água, frações de etanol de 25 e 50%, utilizando uma célula de equilíbrio que operou em temperaturas de 20 a 40°C, inclusive na temperatura do corpo humano: 36,7°C. Para isto, fez-se necessário a investigação das

variáveis tempo de agitação e de repouso da solução no interior da célula de equilíbrio.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Primeiramente foi realizada uma pesquisa na literatura sobre qual o comprimento de onda seria utilizado. Foram encontrados dois resultados satisfatórios para se trabalhar com a vitamina E, 291,6 e 300 nm. Optou-se por trabalhar com 291,6 nm por se um comprimento de onda já relatado por Dubbs e Gupta (1998). Logo após foram realizados estudos acerca da solubilidade da vitamina E em misturas etanol+água com frações de etanol de 25 e 50%, visando investigar o aumento da solubilidade com o aumento das frações de etanol. Para isto, as variáveis tempo de agitação e de equilíbrio também foram investigadas.

Após o estudo das variáveis tempo de agitação e de equilíbrio adotou-se os valores de 24 h de agitação e 6 h de repouso, para a realização dos experimentos, com o intuito de englobar a faixa de tempo utilizada por diversos autores. Nos experimentos de Oliveira et al (2013), o tempo de agitação e de repouso utilizados foram 24h e 2h respectivamente, estes tempos apresentaram resultados constantes de solubilidade, o que comprovou a saturação do meio, observa-se que o tempo de repouso foi aumentado para verificar a sua influência na solubilidade.

Os ensaios de solubilidade da vitamina E em soluções com 25 e 50% de etanol foram realizados em uma célula de equilíbrio encamisada de vidro borossilicato e com capacidade de 40 mL. Para isso, a célula operou em diferentes temperaturas, 20 a 40°C. Um banho termostaticado (TECNAL, TE-184), manteve a temperatura do sistema constante.

Um agitador magnético (TECNAL, TE-0851) e uma barra magnética revestida com teflon promoveram a homogeneização da mistura durante o experimento. Para cada temperatura estudada, três amostras de solução saturada de vitamina foram coletadas, medindo-se na sequência as respectivas absorbâncias no espectrofotômetro (T60, UV-Spectrophotometer-PG Instruments). A Tabela 2 apresenta os reagentes e seus fabricantes utilizados nos experimentos.

Substância/Fabricante	Pureza
Etanol/Vetec	95,0%
Vitamina E/Sigma	99,9%
Água bi-destilada e deionizada	-

Tabela 2 – Reagentes utilizados no estudo de solubilidade da vitamina E

Na célula, inicialmente, acrescentava-se em excesso a vitamina E e depois a solução etanol+água. Um termopar previamente calibrado e acoplado a um indicador de temperatura (Full GaugeControls, TIC 17RGTi) foi usado para se garantir a temperatura

da solução. O agitador foi ligado quando se atingiu a temperatura desejada. A unidade experimental utilizada neste trabalho está representada na Figura 1.

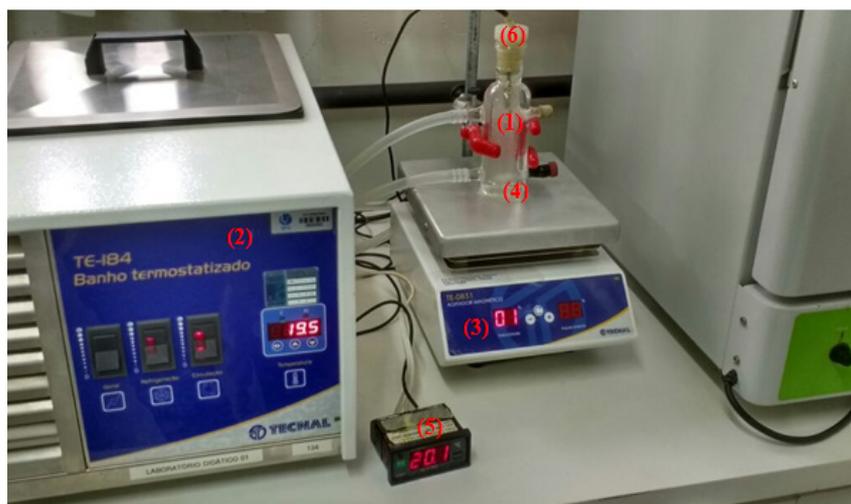


Figura 1 – Unidade experimental de solubilidade.

Na Figura 1, observa-se que (1) é a célula de equilíbrio, (2) é o banho termostático, (3) o agitador magnético, (4) barra magnética, (5) indicador de temperatura e (6) rolha de tecnyl.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta os valores de absorvância para a temperatura de 20°C, variando o tempo de agitação e mantendo o tempo de repouso de 6 h.

t_a (h)	t_r (h)	T (°C)	C_{etanol} (%)	A (AU)
2	6	20	25	0,192
24	6	20	25	0,269

Tabela 3 – Comparação dos tempos de agitação, 2 h e 24 h

Sendo que t_a representa o tempo de agitação, t_r o tempo de repouso, T a temperatura, C a concentração e A absorvância. Analisando a Tabela 3, pode-se concluir que o tempo de agitação maior favorece a solubilidade da vitamina E, pois, os dados de absorvância foram maiores e, conseqüentemente, maior a solubilidade.

3.1 Experimentos com 25% de etanol

A construção da curva de calibração para a solução contendo 25% etanol somente foi possível a partir dos dados coletados através de diversas diluições como pode ser visto na Tabela 4.

$C_{\text{solução concentrada}}$ (%)	$S \times 10^6$ (g vit/g solução)	A(AU)
0,5	2,480	0,068
1	5,018	0,107
2,5	12,54	0,175
5	24,92	0,392
7,5	37,55	0,562
10	50,10	0,848
11,5	57,30	0,961

Tabela 4 – Dados de solubilidade (S) e absorvância, solução 25% etanol

Com os resultados apresentados na Tabela 4, obteve-se a calibração do sistema, conforme Equação (1), em que o coeficiente de correlação quadrático foi igual a 0,9915.

$$S = 2,1660 \times 10^{-7} + 6,0519 \times 10^{-5}A \quad (1)$$

Sendo S a solubilidade da vitamina E (g vitamina/g solução) e A a absorvância (AU). Foram realizados experimentos para as temperaturas de 20, 33, 36,7 e 40°C. Para cada temperatura estudada colocou-se um excesso de vitamina na célula de equilíbrio juntamente com a solução etanol+água, esta mistura foi deixada em agitação por 24 h seguidas de 6 h de repouso. Atingido este tempo, foram coletadas três amostras e medidas as respectivas absorvâncias. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 5.

$T \pm \delta$ (°C)	$A \pm \sigma$	$A \pm \sigma$ (após diluição)	$S \times 10^5$ (g vit/g solução)	Fator de diluição
20,0 ± 0,2	1,867 ± 0,031	0,076 ± 0,011	4,698 ± 0,600	1:10
33,0 ± 0,1	0,358 ± 0,044	-	2,796 ± 0,200	-
36,7 ± 0,1	1,561 ± 0,043	0,182 ± 0,010	11,598 ± 0,487	1:10
40,0 ± 0,1	1,273 ± 0,022	0,116 ± 0,010	7,313 ± 0,500	1:10

Tabela 5 – Solubilidade em função da temperatura, solução contendo 25% de etanol

3.2 Experimentos com 50% de etanol

Para a curva de calibração do sistema contendo 50% de etanol, os dados de solubilidade em função da absorvância (A) estão descritos da Tabela 6.

$C_{\text{solução concentrada}}$ (%)	$S \times 10^6$ (g vit/g solução)	A (AU)
1	6,819	0,039
1,5	10	0,073
7,5	52	0,376
10	68	0,424
12,5	85	0,525

15	102	0,601
17,5	119	0,739
20	136	0,819
21,5	146	0,897
22	150	0,926

Tabela 6 – Dados de solubilidade e absorvância, solução 50% etanol

Os resultados apresentados na Tabela 6 foram correlacionados, conforme a Equação (2), em que o coeficiente de correlação quadrático foi de 0,9958.

$$S = -2,3707 \times 10^{-6} + 0,0002A \quad (2)$$

Sendo: *S* a solubilidade da vitamina E (g vitamina/g solução) e *A* a absorvância (AU). Os experimentos com solução de 50% de etanol foram realizados de maneira análoga aos experimentos de 25%. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 7.

<i>T</i> ± δ (°C)	<i>A</i> ± σ	<i>A</i> ± σ (após diluição)	<i>S</i> × 10 ⁴ (g vit/g solução)	Fator de diluição
20,0 ± 0,1	2,754 ± 0,012	0,366 ± 0,031	9,189 ± 0,621	1:10
33,0 ± 0,3	3,513 ± 0,394	0,607 ± 0,080	13,894 ± 1,589	1:10
36,7 ± 0,1	3,506 ± 0,084	0,513 ± 0,084	12,561 ± 1,067	1:10
40,0 ± 0,2	3,308 ± 0,006	0,528 ± 0,002	12,349 ± 0,043	1:10

Tabela 7 – Solubilidade em função da temperatura, solução contendo 50% de etanol

No trabalho de Oliveira et al. (2013), os experimentos, também, foram realizados nas frações de 25 e 50% em diversas temperaturas, assim foi possível comparar os dados obtidos neste trabalho com os dados encontrados na literatura, determinando-se então os desvios relativos, conforme a Tabela 8. Os desvios relativos foram calculados através da Equação (3).

<i>T</i> ± δ (°C)	<i>w</i> (%)	<i>S</i> _{exp} × 10 ⁵ (g vit/g solução)	<i>S</i> _{lit} × 10 ⁵ (g vit/g solução)	<i>DR</i> (%)
20,0 ± 0,2	25	4,698 ± 0,600	4,719 ± 0,700	0,447
20,0 ± 0,1	50	91,890 ± 0,621	92,850 ± 0,640	1,045
33,0 ± 0,1	25	2,796 ± 0,200	2,836 ± 0,300	1,431
33,0 ± 0,3	50	138,940 ± 1,589	139,050 ± 1,600	0,079
36,7 ± 0,1	25	11,598 ± 0,487	11,629 ± 0,600	0,267
36,7 ± 0,1	50	125,610 ± 1,067	125,850 ± 1,080	0,191

Tabela 8 – Dados obtidos de solubilidade e dados da literatura em função da fração de etanol

$$DR = \left| \frac{(S_{exp} - S_{lit})}{S_{exp}} \right| \times 100 \quad (3)$$

Sendo DR o desvio relativo (%), w a fração mássica de etanol (%), S_{exp} a solubilidade da vitamina E experimental (g vit/g solução) e S_{lit} a solubilidade da vitamina E da literatura (g vit/g solução).

4 | CONCLUSÃO

Com os resultados experimentais de solubilidade obtidos nesse trabalho, constatou-se que a concentração de etanol em água desempenha grande influência sobre a solubilidade da vitamina E. Foi notório que o aumento da concentração de etanol, aumentou consideravelmente a solubilidade da vitamina E, visto que as soluções com 50% de etanol apresentaram solubilidades maiores que as soluções com 25% de etanol, em todas as temperaturas avaliadas.

Notou-se ainda um incremento na solubilidade da vitamina E com o aumento da temperatura, entretanto, estudos e experimentos ainda são necessários para descrever este comportamento, pois nos experimentos com a fração de 50% de etanol, a solubilidade da vitamina E sofreu oscilações com a alteração da temperatura e obteve-se seu maior valor em 33°C, diferentemente dos experimentos de 25%, que obteve seu maior valor em 36,7°C, portanto, não se pode afirmar que a solubilidade aumenta com a temperatura.

Quando se comparou os dados obtidos nesse trabalho com os dados disponíveis na literatura, observou-se que os desvios relativos obtidos foram pequenos, indicando que os métodos empregados neste trabalho reproduziram dados condizentes e confiáveis. Embora o tempo de repouso, utilizado nesse trabalho, ter sido maior, constatou-se que os dados obtidos foram próximos aos dados encontrados na literatura.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBIT ITCNPQ 2016-ENG003) e à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela estrutura física disponibilizada para o desenvolvimento desta pesquisa no Laboratório de Cristalização.

REFERÊNCIAS

DUBBS, M. D.; GUPTA, R. B. **Solubility of vitamin E (α -tocopherol) and vitamin K3 (menadione) in ethanol-water mixture.** *J. Chem. Eng. Data*, 43, p. 590-591, 1998.

GUPTA, R. B.; HEIDEMANN, R. A. **Solubility models for amino-acids and antibiotics.** *AIChE J.*, 36, p. 333-341, 1990.

MALAGONI, R. A. **Determinação experimental da solubilidade de orgânicos em água.** 2006. 102 f. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

OLIVEIRA, F.; FONSECA, L. G.; SILVA, C. V.; PIRES, R. F.; MALAGONI, R. A. **Solubilidade da vitamina E em mistura etanol+água.** In: X COBEQ IC - Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica, 2013, Vassouras - RJ. *Anais do X COBEQ IC*, 2013. p. 1-6.

TRABER, M. G. **Utilization of vitamin E.** *Biofactors*, 10 (2-3), p. 115-20, 1999.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE PERPÉTUA-ROXA (*Centratherum punctatum* Cass.) OBTIDO POR HIDRODESTILAÇÃO

Rafael Henrique Holanda Pinto

Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA), Laboratório de Extração, Belém, Pará.

Maria Caroline Ferreira Rodrigues

Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA), Laboratório de Extração, Belém, Pará.

Wanessa Almeida da Costa

Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA), Laboratório de Extração, Belém, Pará.

Renato Macedo Cordeiro

Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA), Laboratório de Extração, Belém, Pará.

Eloisa Helena de Aguiar Andrade

Museu Paraense Emílio Goeldi, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Biodiversidade (PPG-BIONORTE), Laboratório Adolpho Ducke, Belém, Pará.

Raul Nunes de Carvalho Junior

Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA), Laboratório de Extração, Belém, Pará.

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi analisar a composição química do óleo essencial de folhas de perpétua-roxa (*Centratherum punctatum*), cultivadas no Campus de Pesquisa do Museu Paraense Emílio Goeldi. A extração do óleo foi realizada pelo método de hidrodestilação com o uso de Clevenger modificado. O processo de extração ocorreu por 180 minutos. A identificação dos compostos e a quantificação das concentrações foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. O estudo identificou 31 compostos. E-Cariofileno foi o constituinte predominante, seguido pelo Germacreno D, α -Humuleno e Cis- β -Farneseno. O presente estudo observou que a perpétua-roxa, embora disponha de baixo rendimento de óleo essencial, pode ser considerada como uma boa fonte de compostos bioativos.

PALAVRAS-CHAVE: *Centratherum punctatum*, óleo essencial, hidrodestilação, compostos bioativos.

ABSTRACT: The objective of this work was to analyze the chemical composition of the essential oil of perpétua-roxa (*Centratherum punctatum*) leaves, cultivated in the Research Campus of the Museu Paraense Emílio Goeldi. The oil extraction was accomplished through the hydrodistillation method with the use of modified Clevenger. The extraction process

occurred for 180 minutes. Compound identification and concentration quantification was performed by gas chromatography coupled to mass spectrometry. The study identified 31 compounds. E-Caryophyllene was the predominant constituent, followed by Germacrene D, α -Humulene and Cys- β -Farnesene. The present study observed that the perpetual-roxa, although it has low yield of essential oil, can be considered as a good source of bioactive compounds.

KEYWORDS: *Centratherum punctatum*, essential oil, hydrodistillation, bioactive compounds.

1 | INTRODUÇÃO

A Perpétua-roxa (*Centratherum punctatum* Cass.) é uma planta perene, pertencente à família Asteraceae, com 45-60 cm de altura, caule ramificado, folhagem perfumada e flores roxas (CHUKWUJEKWU et al., 2014; LEITÃO FILHO, 1972; PRUSKI, 1997; BARROS, 2002). É distribuído nas Américas Central e do Sul e pode ser encontrado em todo o Brasil (NAKAJIMA, 2000). A triagem fitoquímica identificou a presença de flavonas, glicosídeos e compostos fenólicos. Compostos bioativos do óleo essencial obtidos das folhas de *Centratherum punctatum* apontam para atividades anti-helmínticas, antifilarioses e anti-hiperglicêmicas (BEVELLE et al., 1981; NISHA et al., 2007; ANI & NAIDU, 2008).

De acordo com a International Standard Organization (ISO) óleos essenciais são definidos como os produtos extraíveis de partes de plantas através de processos de destilação arrastem a vapor d'água, ou obtidos por prensagem dos pericarpos de frutos cítricos. Os óleos essenciais também chamados de óleos voláteis ou etéreos são originários do metabolismo secundário de plantas aromáticas. Estes variam desde hidrocarbonetos terpênicos, alcoóis simples e terpênicos, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, cumarinas, e até compostos sulfurosos. A maioria dos óleos essenciais é composta de terpenóides, derivados de isopreno, enquanto a minoria é de fenilpropanóides, sintetizados a partir do ácido chiquímico (OLIVEIRA, 2015).

Os óleos essenciais podem ser aplicados em processos tecnológicos, para a síntese de perfumes, cosméticos e drogas. A alta volatilidade ocasionada pelo aumento da temperatura possibilita o uso da técnica de extração por hidrodestilação, comumente aplicada na extração de flores e folhas (PINHEIRO, 2003, BIASI e DESCHAMPS, 2009). A separação, identificação e quantificação são geralmente feitas por cromatografia gasosa (CG) com detector de ionização de chama e a confirmação é feita por espectrometria de massa (CHOUDHURY et al., 1996; SHARMA et al., 1997). O objetivo deste trabalho é analisar o óleo essencial de folhas de *Centratherum punctatum* do Campus de Pesquisa do Museu Emílio Goeldi, com o objetivo de verificar a composição química de seu óleo essencial.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Aquisição e preparo da matéria-prima

Amostras de perpétua-roxa (*Centratherum punctatum*) (figura 1) foram coletadas no Campus de Pesquisa do Museu Paraense Emílio Goeldi, localizado em Belém, Pará, Brasil. As amostras coletadas foram desidratadas em sala climatizada, na temperatura de 17,9 ° C e umidade relativa de 41,6% por 45 horas. Após a secagem, as folhas foram separadas manualmente dos ramos e cortadas. As folhas foram homogeneizadas e pesadas para o processo subsequente de extração do óleo essencial. A umidade da matéria-prima desidratada foi determinada em determinador de umidade por infravermelho.



Figura 1 – Perpétua-roxa (*Centratherum punctatum*)

2.2 Hidrodestilação

A extração do óleo essencial foi realizada misturando-se 20g de matéria-prima (folhas processadas) com 500 mL de água destilada em balão de 1000 mL, acoplado a aparelho Clevenger modificado, banho termostaticado e condensador com circulação de água em temperatura de 10°C. O processo durou 180 minutos. O produto obtido (hidrolisado mais óleo essencial) foi centrifugado em centrífuga (Q-22T18, Quimis Aparelhos Científicos LTDA, Brasil) com rotação de 3.000 rpm, por 5 minutos. Após esse período, sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , 99% de pureza, Alphatec, Brasil) foi adicionado ao produto. O material foi centrifugado por mais 5 minutos. O óleo essencial foi misturado com 1 ml de hexano, armazenado frasco vial, e identificado para posterior análise cromatográfica. O rendimento de óleo foi determinado pela equação 1.

$$R_{(\%bs)} = \left(\frac{m_o}{m_a \left(1 - \frac{U_a}{100} \right)} \right) 100 \quad (1)$$

Onde: $R_{(\%bs)}$ é o rendimento de óleo em base seca, m_o a massa de óleo, m_a a massa de amostra e U_a umidade da amostra.

2.3 Cromatografia Gasosa

A composição química do óleo essencial foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM) em equipamento Shimadzu QP – 2010 Plus, equipado com coluna rtx – 5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm de espessura do filme) e espectrômetro de massas por impacto eletrônico (70 eV), utilizando He como gás de arraste. A temperatura inicial da coluna foi programada para 60°C com taxa de aquecimento de 3°C/ min até 250°C. A temperatura da linha de transferência e da fonte iônica foi fixada em 220°C. A injeção ocorreu por splitless com temperatura do injetor em 250°C. O volume de injeção foi de 1 µL de amostra de óleo diluída em hexano. As identificações e quantificações dos compostos voláteis foram realizadas a partir da análise dos tempos de retenção e índices de retenção obtidos, por meio da comparação com amostras de referência (padrão) e dados da literatura. Cada espectro foi comparado com dados de bibliotecas (ADAMS, 2006; FFNSC e NIST11) contidas no software GCMS Postrun Analysis. A análise cromatográfica do óleo essencial foi realizada no Laboratório Adolpho Ducke, do Campus de Pesquisa do Museu Paraense Emílio Goeldi.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A umidade das folhas desidratadas de *Centratherum punctatum* foi de 10,17%. O rendimento de óleo foi baixo (apenas traços). Como a quantidade de óleo era inferior a 0,1 mL, recomenda-se coletar uma quantidade maior de matéria-prima fresca para uso em processos. Embora o rendimento mássico da espécie *Centratherum punctatum* seja baixo, a hidrodestilação é considerada um método bastante aplicado para obtenção de óleos essenciais, pela facilidade de manipulação, além do baixo custo e pela ausência de solventes nocivos. Os compostos identificados no óleo essencial com os respectivos tempos de retenção, índices de retenção e concentração são mostrados na Tabela 1. E-Cariofileno foi o constituinte predominante, seguido por Germacreno D, α-Humuleno e Cis-β-Farneseno. Juntos, esses constituintes correspondem a 59,84% do óleo essencial. Os resultados mostram que as concentrações de Germacreno D, α-Humuleno, biciclogermacreno e viridiflorol foram maiores que as encontradas por Ogunwande et al. (2005), cujas concentrações foram 6,4%, 4,1%, 3,2% e 1,4%, respectivamente.

Composto	TR	IR	C%
δ-Elemeno	21,641	1329	1,56
Ciclosativeno	23,283	1366	2,10
α-Copaeno	23,568	1373	3,80
β -Bourboneno	23,917	1381	0,19
β-Elemeno	24,183	1387	0,74
Sibireno	24,933	1404	0,15
E-Cariofileno	25,492	1417	32,11
β-Copaeno	25,925	1427	0,76
α- Trans-Bergamoteno	26,083	1430	3,79
Cis-β-Farneseno	26,425	1438	7,45
	26,567	1442	
α-Humuleno	27,025	1452	8,83
α-Farneseno	27,217	1457	0,43
Germacreno D	28,125	1478	11,45
γ-Curcumeno	28,258	1481	2,90
Valenceno	28,467	1486	1,23
Biciclogermacreno	28,733	1492	4,96
Isocariofileno	28,875	1496	1,02
β-Curcumeno	29,358	1507	0,21
δ-Cardineno	29,683	1515	3,61
Cis-sesquisabineno hidratado	30,775	1542	0,50
Hedicariol	30,942	1546	0,44
Espatuleno	32,083	1574	0,69
Trans-Sesquisabineno hidratado	32,292	1579	2,91
Óxido de Artedouglasia B	32,467	1583	0,33
Viridiflorol	32,800	1591	4,34
	32,917	1594	
Ledol	33,200	1601	0,40
α-Cariofileno	34,500	1634	0,47
Cubenol	34,717	1640	1,03
α-Cadinol	35,225	1653	0,70
Epi-β-bisabolol	35,875	1669	0,66
α-Bisabolol	36,417	1683	0,24
Total			100

Tabela 1 - Composição química do óleo essencial de folhas de *Centratherum punctatum*.

Onde: TR é tempo de retenção, IR é índice de retenção e C a concentração.

Zhang et al. (2017) indicam que o E-cariofileno pode ter a capacidade de eliminar o desenvolvimento da aterosclerose. Segundo Suijun et al. (2014) o E-cariofileno apresenta função na regulação da secreção de insulina estimulada por glicose, em células pancreáticas. De acordo com Wei, Xiao & Yang (2016) o α-Humuleno apresenta atividades biológicas anti-inflamatórias e antitumorais.

4 | CONCLUSÃO

O presente estudo observou que a perpétua-roxa (*Centratherum punctatum*) embora disponha de baixo rendimento de óleo essencial pode ser considerada como uma boa fonte de compostos bioativos. Investigações mais detalhadas acerca da obtenção de óleo essencial por meio de hidrodestilação e outros métodos devem ser realizados a fim de aperfeiçoar a parametrização do processo de extração, considerando o potencial que o óleo essencial da espécie estudada apresenta, principalmente no segmento da síntese de fitofármacos.

REFERÊNCIAS

ANI V, NAIDU AK. **Antihyperglycemic activity of polyphenolic components of black/bitter cumin *Centratherum anthelminticum* (L.) Kuntze seeds.** European Food Research Technology, 2008, 897-903p, 226v.

BARROS RFM. **A tribo Vernoniaceae Cass. (Asteraceae) em Áreas de Conservação de Cerrado do Estado do Piauí.** Tese (Doutorado). Universidade Federal Rural de Pernambuco, UFRPE, 2002.

BEVELLE CA, HANDY GA, SEGAL RA, CORDELL G, FARNSWORTH NR. **Isocentratherin, a cytotoxic germacronolide from *Centratherum punctatum* (Compositae).** Phytochemistry, 1981, 7n,1605 –1607p, 20v.

BIASI LA, DESCHAMPS C. **Plantas aromáticas: do cultivo à produção de óleo essencial.** Curitiba: Layer Studio Gráfico e Editora Ltda, 2009.

CHUKWUJEKWU, J. C. et al. **Antiplasmodial, HIV-1 reverse transcriptase inhibitory and cytotoxicity properties of *Centratherum punctatum* Cass. and its fractions.** South African Journal of Botany, 2014, 17-19p, 20v.

CHOUDHURY SN, GHOSH AC, SAIKIA M, CHOUDHURY M, LECLERCQ PA. **Volatile constituents of the aerial and underground parts of *Curcuma aromatica* Salisb. from India.** Journal Essential Oil Research, 1996, 633-638p, 8v.

LEITÃO FILHO H. **Contribuição ao conhecimento taxonômico da tribo Vernoniaceae no estado de São Paulo.** Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, São Paulo, 1972. 217f.

NAKAJIMA JN. **A família Asteraceae no Parque Nacional da Serra da Canastra, Minas Gerais, Brasil.** Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000, 467f.

NISHA KM, PAILY KP, ABIDHA VANAMAIL P, BALARAMAN K. **In vitro screening of medicinal plant extracts for macrofilaricidal activity.** Parasitology Research, 2007, 575-579p, 100v.

OGUNWANDE A, OLAWORE NO, USMAN LJ. **Essent.** Oil Res., 2005, 496p, 17v.

PINHEIRO AL. **Produção de óleos Essenciais,** Viçosa: CPT, 2003.

OLIVEIRA JD. **Melhor tempo de hidrodestilação, atividade antioxidante, teor e composição química do óleo essencial das folhas de *Campomanesia adamantium* submetidas à secagem.** Dissertação de Mestrado. Instituto Federal Goiano. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, 2015.

PRUSKI JF. Asteraceae. In: STEYERMARK, J.A.; BERRY, P.E.; HOLST, B.K. **Flora of the Venezuelan Guayana: Araliaceae-Cactaceae**. Missouri Botanical Garden, Saint Louis, 1997.

SHARMA RK, MISRA BP, SARMA TC, BORDOLOI AK, PATHAK MG, LECLERCQ PA. **Essential oils of Curcuma longa L. from Bhutan**. Journal Essential Oil Research, 1997, 589-592p, 9v.

SUIJUN, Wang et al. **A role for trans-caryophyllene in the moderation of insulin secretion**. Biochemical and biophysical research communications, 2014, 4n, 451-454p, 444v.

WEI, Ming-Chi; XIAO, Jianbo; YANG, Yu-Chiao. **Extraction of α -humulene-enriched oil from clove using ultrasound-assisted supercritical carbon dioxide extraction and studies of its fictitious solubility**. Food chemistry, 2016, 172-181p, 210v.

ZHANG, Zhen et al. **Inhibitory effect of trans-caryophyllene (TC) on leukocyte-endothelial attachment**. Toxicology and applied pharmacology, 2017, 326-333p, 329v.

MODELAGEM MATEMÁTICA DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE *Bidens Pilosa* L. USANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO

Ramon Gredilha Paschoal

Departamento de Engenharia Química, UFRRJ,
Seropédica, Rio de Janeiro

Departamento de Produtos Naturais,
Farmanguinhos, Fiocruz

Marianne Lima Higinio

Departamento de Engenharia Química, UFRRJ,
Seropédica, Rio de Janeiro

Marisa Fernandes Mendes

Departamento de Engenharia Química, UFRRJ,
Seropédica, Rio de Janeiro

RESUMO: A *Bidens pilosa* L., planta fitoterápica presente na lista do RENISUS, é usada popularmente no tratamento da febre amarela, inflamações e diversos tipos de tumores. Nos extratos do óleo de *Bidens* destacam-se a presença de metabólitos, cuja abundância sugere que a maioria das atividades biológicas estejam diretamente ligadas à sua presença. Na busca pela extração e obtenção seletiva desses compostos, a extração com CO₂ supercrítico é uma tecnologia alternativa aos problemas encontrados nas extrações convencionais, visto que promove um forte poder de solvatação, não necessitando da utilização de solventes orgânicos, possibilitando estudos que ainda são escassos para esta espécie. A modelagem do processo de extração é realizada, a fim de prever o comportamento e desempenho da

extração. A dificuldade da utilização de um único modelo deve-se ao fato de se realizar a extração com diferentes fatores, pois o comportamento das curvas de extração é intrínseco a cada condição. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi modelar matematicamente o processo de extração do óleo de *Bidens pilosa*, a fim de prever seu comportamento em diferentes condições de pressão e temperatura. Posteriormente, os dados experimentais foram correlacionados aos modelos de Sovová (1994), Kandiah & Spiro (1990) e Brunner et al. (1994), apresentando bons resultados. Assim, foi possível observar que os modelos cinéticos conseguiram representar a extração do óleo de *B. pilosa*, com os melhores resultados para as condições de 179 bar e 46 °C usando o modelo de Sovová (1994), com desvio relativo médio de 3,149%.

PALAVRAS-CHAVE: dióxido de carbono, cinética, compostos bioativos

ABSTRACT: The *Bidens pilosa* L. is a phytotherapeutic plant present in the RENISUS list due to its popular uses in the yellow fever treatment, inflammations and different types of tumors. In the extracts of the oil has metabolites that could be responsible for the biological activities. Because of that and with the objective to selective extract these metabolites, it was done a supercritical extraction of the oil, using carbon

dioxide, because of the high solvation power and absence of any organic solvent. Due to the different conditions of temperature and pressure, the modeling of the extraction process is necessary to predict the behavior and performance of the extraction. There are innumerable models to describe this type of extraction, but it is difficult to find one to represent the extractions involving all types of raw materials. In this point of view, the objective of this work is the mathematical modeling of the supercritical extraction of the *Bidens pilosa* oil, using the experimental data and the models of Sovová (1994), Kandiah & Spiro (1990) and Brunner et al. (1994). The kinetics of the process could be represented by the models, and the better results were found at 179 bar and 46 °C using the Sovová (1994) model, with a mean relative deviation of 3.15%.

KEYWORDS: carbon dioxide, kinetics, bioactive compounds

1 | INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, as alternativas terapêuticas que surgem a partir do uso da fitoterapia medicinal vêm sendo mais estudadas e valorizadas, pelo alto custo dos medicamentos sintéticos presentes no mercado (Tomazzoni *et al.*, 2006). Devido ao fato de que 80% da população mundial utiliza as plantas no tratamento primário das enfermidades como alternativa ou medicina complementar e, tendo em conta, que o Ministério da Saúde (MS) introduziu como política nacional o uso da fitoterapia no Sistema Único de Saúde (SUS), são necessários estudos mais precisos a respeito do uso desta forma de terapia e, principalmente, da comprovação da regularidade dos extratos, frações ou substâncias utilizadas (Brasil, 2006; Silveira *et al.*, 2008). Os relatos de comunidades tradicionais com relação à utilização das plantas, seus registros e formas terapêuticas resultam em bases de estudo e material de suporte para diversas linhas de pesquisa (Rossato *et al.*, 2012).

A *Bidens pilosa* L. (Figura 1), mais conhecida como picão-preto ou carrapicho, é uma planta da família Asteraceae, nativa da América do Sul e, atualmente, se mostra amplamente distribuída por todo mundo (Oliveira, 2004), sendo seu uso inicialmente registrado na África, Ásia, Oceania e Estados Unidos (Bairwa *et al.*, 2010). A espécie está presente na Relação Nacional de Plantas Medicinais de Interesse ao Sistema Único de Saúde (RENISUS), desenvolvida pelo Ministério da Saúde. Optou-se por trabalhar com a *Bidens pilosa*, pois podem ser encontrados inúmeros artigos etnofarmacológicos apontando a mesma para diversos usos, sendo a presença dos metabólitos secundários, os responsáveis diretos na maioria das atividades (Lucchetti *et al.*, 2009; Gilbert *et al.*, 2013). Seu uso popular no Brasil ocorre principalmente em tratamentos fitoterápicos de doenças como a malária, febre amarela e tumores, assim como para dores, angina, edema, diabetes, infecções e inflamações (Krettli *et al.*, 2011).



Figura 1: *Bidens pilosa* L.: Inflorescência (A) e conjunto de aquênios (B).

Os extratos do óleo de *Bidens* podem ser obtidos a partir de diversas técnicas, sendo a extração com CO₂ supercrítico uma técnica alternativa aos métodos convencionais, cuja principal característica é a ausência de solventes orgânicos no processo. Assim, a técnica não contamina a matriz vegetal e possui maior difusividade molecular. A mesma possibilita a variação da temperatura e da pressão, principalmente para que não ocorra a degradação das substâncias de interesse e para que haja o controle da seletividade e o aumento da transferência de massa do processo. Com esse ajuste também é possível obter um controle do poder de solvência, estabilidade térmica e direcionar a seletividade dos compostos a serem extraídos (Lanças *et al.*, 2001).

Na literatura existe uma escassez de informações em relação aos modelos matemáticos, principalmente os que tentam representar a transferência de massa do processo, e que possam descrever o comportamento das curvas de extração, além de trabalhos que realizem a extração do óleo de *Bidens pilosa* L. como matéria-prima. Diante disso, o presente trabalho visa modelar matematicamente o processo de extração do óleo de *Bidens pilosa* para possibilitar a previsão de seu comportamento.

2 | METODOLOGIA

2.1 Material vegetal

A *Bidens pilosa* foi coletada da plataforma agroecológica da FIOCRUZ-RJ (PAF) em Jacarepaguá, onde passou por limpeza e separação de partes estranhas e deterioradas. Após foi realizada secagem em estufa, a 37 °C por 15 dias. Em seguida, o material seco passou pelo processo de moagem através de um moinho de facas Marconi.

2.2 Extração por Soxhlet

Dez gramas de folhas secas e trituradas foram alimentadas ao extrator de soxhlet com o auxílio de um cartucho de papel de filtro qualitativo, e foram adicionados 100 mL de solvente Etanol PA 99% (Tedia, lote: 15090658) em balão de 250 mL. O aquecimento do mesmo foi realizado com manta (Fisaton 22) e conservou-se em

refluxo por um tempo determinado previamente. A proporção de etanol para massa de planta foi de 10:1 (p/v), o tempo de extração foi de 7 horas e a extração foi realizada em triplicata. Ambos os procedimentos foram escolhidos de acordo com a 5ª Edição da Farmacopeia Brasileira (Anvisa, 2010). O extrato obtido foi concentrado em evaporador rotatório (marca Buchi) e, em seguida, o resíduo de água presente foi eliminado usando um liofilizador (marca Christ). Todas estas etapas foram realizadas no laboratório de Produtos Naturais 4 de Farmanguinhos.

2.3 Planejamento de experimentos da Extração por fluido supercrítico

Foi realizado inicialmente um planejamento de experimentos a fim de reduzir o número de análises e definir quais seriam as melhores condições para a extração por fluido supercrítico. O planejamento mais adequado foi o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), utilizando dois fatores: temperatura e pressão para os níveis apresentados na Tabela 1, sendo 4 ensaios nas condições axiais e 3 repetições no ponto central. A Tabela 1 apresenta a matriz do planejamento experimental utilizado para a realização dos experimentos.

2.4 Extração usando fluido supercrítico

A extração foi realizada no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis (LTAB) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), cuja unidade experimental é apresentada na Figura 2. O CO₂ (White Martins lote: 04415/15) é bombeado por uma bomba de alta pressão (Palm modelo G100) a uma vazão de, aproximadamente, 6,04 mL/min para o extrator de aço inoxidável com volume de 42 mL.

Nesse extrator foram adicionadas telas de mesh 260 no topo e na parte inferior para que não ocorra a passagem de material vegetal para bomba e nem para a válvula micrométrica, que controla o fluxo e também é usada para o recolhimento das frações, não havendo variação de pressão no extrator.

Experimentos	Variáveis codificadas		Variáveis Independentes	
	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
1	-1	-1	46	179
2	1	-1	74	179
3	-1	1	46	321
4	1	1	74	321
5	-1,4142	0	40	250
6	1,4142	0	80	250
7	0	-1,4142	60	150
8	0	1,4142	60	350
9	0	0	60	250
10	0	0	60	250
11	0	0	60	250

Tabela 1. Matriz do Planejamento Fatorial Composto Rotacional aplicada à extração do óleo de *Bidens pilosa*.

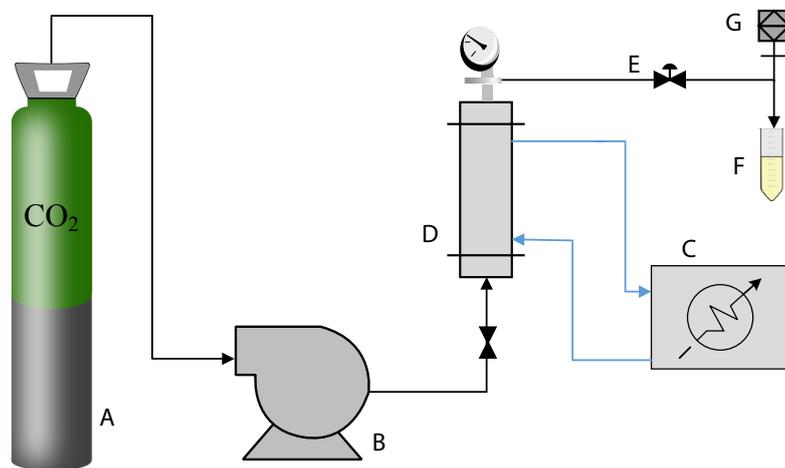


Figura 2: Esquema da unidade de extração supercrítica montada no Laboratório de Termodinâmica aplicada e Biocombustíveis (LTAB), sendo: A: Cilindro de CO₂, B: Bomba de alta pressão, C: Banho termostático, D: Extrator, E: Válvula micrométrica, F: Coletor de amostra, G: Medidor de vazão.

Para o controle da temperatura do processo, é usado um banho termostático (marca Novatecnica) com bomba de agitação (marca Tecnal) e também manômetros para o monitoramento da pressão durante todo o experimento, posicionados na bomba e na válvula micrométrica. Todos os equipamentos são previamente calibrados. O extrator é alimentado com, aproximadamente, 8 g de folhas secas e trituradas e as condições utilizadas estão de acordo com o planejamento de experimentos acima. Maiores detalhes sobre o equipamento e procedimento experimental podem ser consultados em Paschoal (2018).

3 | MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem da cinética de extração usando fluido supercrítico tem como objetivo correlacionar as curvas de extração e possibilitar a predição de seus comportamentos. Para isso, utilizou-se os modelos de Sovová (1994), Brunner *et al.* (1994) e Kandiah & Spiro (1990). A seguir encontram-se detalhados todos os modelos, assim como suas equações matemáticas.

3.1 Modelo de Sovová (1994)

Sovová (1994) desenvolveu um modelo baseando-se na extração por fluido supercrítico do óleo de sementes moídas, no qual o soluto é caracterizado por duas frações, onde a primeira está referida às células quebradas, classificadas como o soluto facilmente acessível (x_p), que está localizado na superfície da partícula e é a primeira fração extraída. Já a segunda refere-se às células intactas – designadas como soluto (x_k) e está localizado dentro da partícula sólida (Sartori *et al.*, 2017).

É um modelo relativamente simples, utilizado atualmente por diversos autores devido à capacidade de empregar o coeficiente de transferência de massa da fase

fluída para descrever o período de taxa de extração constante, e o coeficiente de transferência da fase sólida para a etapa na qual prevalece a difusão. A curva de extração é dividida em três regiões distintas, sendo: a primeira etapa considera que o soluto de fácil acesso (x_p) está disponível na superfície das partículas sólidas e vai se esgotando ao longo do leito; na segunda etapa, o soluto de fácil acesso vai se esgotando e começa a ocorrer a extração de soluto de difícil acesso (TEB), onde t_{TEB} é o final da etapa de taxa de extração decrescente (s); já na terceira etapa, são extraídos os solutos de difícil acesso (x_k) presentes no interior das partículas sólidas, sendo está denominada de etapa difusional.

As equações 1, 2, 3 e 4 apresentam o modelo proposto por Sovová (1994), no qual x_0 representa a quantidade máxima possível de sólido extraído, q a quantidade específica de solvente, y_r a solubilidade, Z o parâmetro do período de extração rápida e W o parâmetro que representa o período de extração lenta.

$$e = \begin{cases} qy_r[1 - \exp(-z)], & \text{se } q < q_m \\ y_r[q - q_m \exp(z_m - z)], & \text{se } q_m \leq q < q_n \\ x_0 - \frac{y_r}{w} \ln\{1 + [\exp(w \frac{x_0}{y_0}) - 1] \exp[w(q_m - q)] x_k/x_0\}, & \text{se } q \geq q_n \end{cases} \quad (1)$$

$$q_m = (x_0 - x_k) / y_r Z \quad (2)$$

$$q_n = q_m + w^{-1} \ln \frac{x_k + (x_0 - x_k) \exp(wx_0/y_r)}{x_0} \quad (3)$$

$$\frac{Z_w}{Z} = \frac{y_r}{wx_0} \ln \frac{x_0 \exp[w(q - q_m)] - x_k}{x_0 - x_k} \quad (4)$$

3.2 Modelo de Brunner (1984)

O modelo proposto por Brunner (1984) foi desenvolvido baseando-se na taxa de extração com fluido supercrítico dos óleos de grãos de café e de sementes de colza. Para a extração da cafeína do café, foi abordada uma solução aproximada para as equações diferenciais e uma de estado estacionário aplicáveis a longo prazo do processo de extração. Já no caso das sementes trituradas prevalece a transferência de massa no estado estacionário. O processo de extração em sólidos é dividido em duas grandes etapas, sendo elas: o transporte das substâncias dentro do material sólido para a interface sólido-gás e a transição das substâncias para o gás e o transporte com a maior parte do gás de extração.

Para a extração, foi considerado um leito fixo, onde a transferência de massa é instável e vai diminuindo desde o início da extração até terminar. A equação 5 foi desenvolvida com base em um conjunto acoplado de equações diferenciais que levam em consideração a concentração dependente do tempo, uma força motriz dependente do tempo, um coeficiente de transporte médio e a influência do fluxo do gás.

O modelo tem por objetivo o cálculo do rendimento da extração (Y_E - equação 5), ajustando o parâmetro k , que representa a taxa constante da extração (h^{-1}), sendo x_0

o valor da fração da massa inicial em fase sólida.

$$Y_E = x_0 [1 - e^{-kt}] \quad (5)$$

3.3 Modelo de Kandiah e Spiro (1990)

Em 1990, Kandiah e Spiro avaliaram as taxas de extração do [6]-gingerol provenientes do rizoma de gengibre jamaicano, secos ao sol, em dióxido de carbono supercrítico. Foi observado que, aproximadamente, 80% do composto de interesse foi extraído na primeira seção linear (etapa de extração rápida), enquanto que os outros 20% foram extraídos nas etapas subsequentes.

Spiro e Kandiah (1989) mostraram que a variação de concentração com o tempo pode ser representada por equações de primeira ordem. A cinética de extração com dióxido de carbono supercrítico é muito complexa, e ao ser representada em função do tempo, gera duas retas que se cruzam, tendo a primeira uma inclinação relativamente íngreme e a segunda uma relativamente baixa. Diante disso, os autores propuseram um modelo que caracteriza um estágio de difusão rápida e um posterior estágio de difusão mais lenta, sendo k_1 e k_2 as constantes para estes dois estágios de difusão.

O modelo apresentado na equação 6, possui quatro parâmetros: f_1 e f_2 , que são as frações do soluto extraído e k_1 e k_2 que são as taxas constantes da extração.

$$Y_E = x_0 \{1 - [f_1 \exp(-k_1 t) + f_2 \exp(-k_2 t)]\} \quad (6)$$

A variação dos dados experimentais e preditos pelos modelos foi feita através do desvio relativo médio (DRM %), calculado através da Equação abaixo, sendo N_{exp} o número de pontos experimentais utilizados.

$$DRM\% = \frac{100}{N_{exp}} \sum \left| \left(\frac{e_{experimental} - e_{calculado}}{e_{experimental}} \right) \right| \quad (7)$$

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em Paschoal (2018), encontra-se detalhadamente a descrição do procedimento experimental, assim como todas as curvas de extração obtidas. Nesse trabalho, para apresentar os resultados foram escolhidas as condições para o modelo de Sovová (1994), modelo de Brunner *et al.* (1994) e Kandiah & Spiro (1990).

Alguns parâmetros inerentes ao estudo da extração supercrítica são necessários para a realização dos cálculos da modelagem das curvas de extração pelo modelo

de Sovová (1994). Os parâmetros indispensáveis são a densidade do fluido, vazão volumétrica, vazão mássica, quantidade máxima possível de soluto extraído, carga livre de soluto, solubilidade do óleo (x_0), densidade do soluto e porosidade. Na tabela 2 são apresentados os parâmetros estimados para cada extração realizada com fluido supercrítico, juntamente com cada desvio relativo obtido.

Ensaio	P (bar)	T (°C)	Parâmetros do Modelo			DRM (%)
			K_{fa0}	K_{sa0} (10^{-4})	X_k	
1	179	46	75,317	2,986	0,6905	3,14
2	179	74	1,137	1,417	0,9466	8,75
3	321	46	3,069	1,1049	0,9450	6,14
4	321	74	0,104	126,000	0,9000	18,72
5	250	40	0,354	2,5185	0,9564	1,31
6	250	80	0,626	1,7189	0,9775	6,50
7	150	60	3,552	1,2381	0,9358	9,75
8	350	60	0,465	1,0988	0,9586	4,03
9	250	60	0,104	1,855	0,9976	3,38

Tabela 2: Parâmetros do modelo e desvios relativos para cada condição de operação para o modelo de Sovová (1994).

Diante dos resultados mostrados na Tabela 2, observou-se que o modelo apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais na condição de 250 bar e 40 °C, com desvio relativo de 1,31%. Foi possível relacionar que o valor da constante de transferência de massa da fase sólida (K_{sa0}) foi inferior aos valores obtidos da constante da fase fluida (K_{fa0}). Tal fato é possível, visto que o soluto localizado na superfície da partícula sólida (fase fluida) leva menos tempo para ser extraído, em comparação com o soluto localizado no interior da partícula, da etapa difusional (López-Padilla *et al.*, 2017; Sartori *et al.*, 2017).

Assim, os valores de K_{sa0} e K_{fa0} representados pelo modelo Sovová para a curva de extração, representam as transferências de massa interna e externa, indicando que o parâmetro difusional é menos representativo quando comparado com a etapa de convecção na extração por fluido supercrítico do óleo de *Bidens pilosa* (Kitzberger *et al.*, 2009; Piva *et al.*, 2018). A predição das curvas de extração por fluido supercrítico pelo modelo Sovová (1994) são apresentadas nas Figuras 3, 4 e 5.

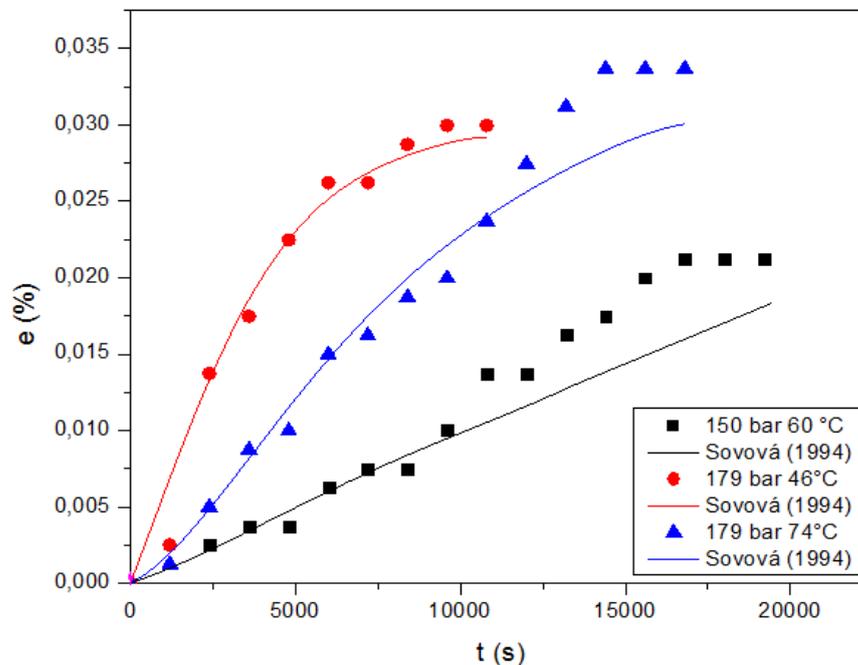


Figura 3: Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Sovová (1994), a 150 bar - 60 °C, 179 bar - 46 °C e 179 bar - 74 °C.

Diante das curvas de extração apresentadas, pode-se constatar que os dados experimentais obtidos na condição de 250 bar e 60 °C, com desvios relativos de 3,38%, apresentaram o melhor ajuste para o modelo de Sovová (1994), mesmo que este não tenha tido o menor desvio. Nesta condição experimental, o modelo foi capaz de representar as três fases da cinética de extração, explicadas no item 4.1. Já na condição de 250 bar e 80 °C, apresentando desvio relativo de 6,50%, o comportamento do modelo Sovová (1994) apresentou melhor ajuste apenas no período de extração constante (etapa rápida).

Para as condições experimentais de 179 bar em 46 e 74 °C, o modelo de Sovová (1994) também apresentou boa concordância com os dados experimentais, apresentando desvio relativo de 3,14 e 8,76%, respectivamente. Assim, esses resultados expressaram um satisfatório ajuste nos períodos de extração constante e decrescente.

Da mesma forma ocorreu para as condições de 321 e 46 °C, 321 e 74 °C e 350 e 60 °C, nas quais o modelo de Sovová (1994) somente apresentou bom ajuste com os dados experimentais no período de extração constante, apesar do DRM ser 6,14, 18,72 e 4,03%, respectivamente. Em geral, o modelo de Sovová representou satisfatoriamente os dados experimentais.

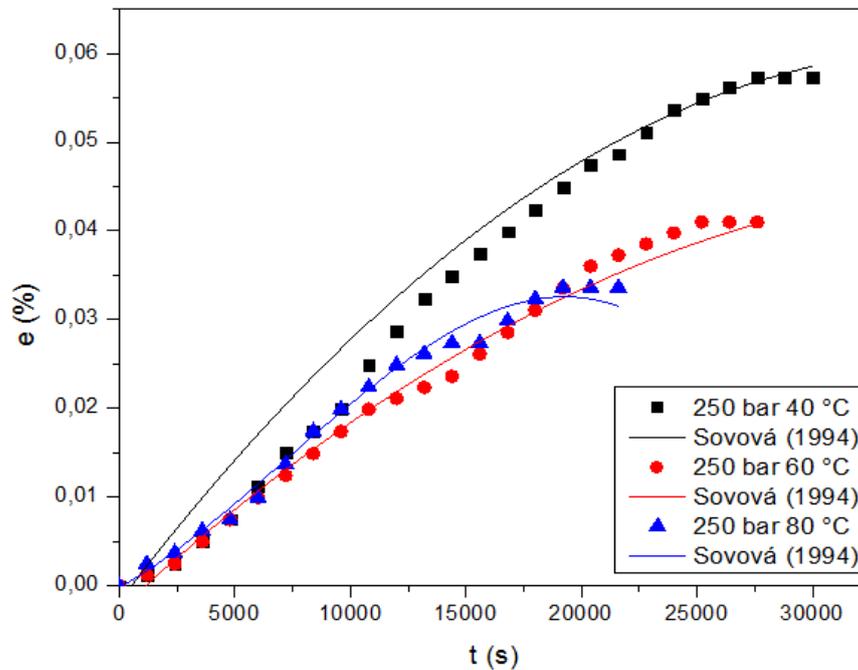


Figura 4: Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Sovová (1994), a 250 bar - 40 °C, 250 bar - 60 °C e 250 bar - 80 °C.

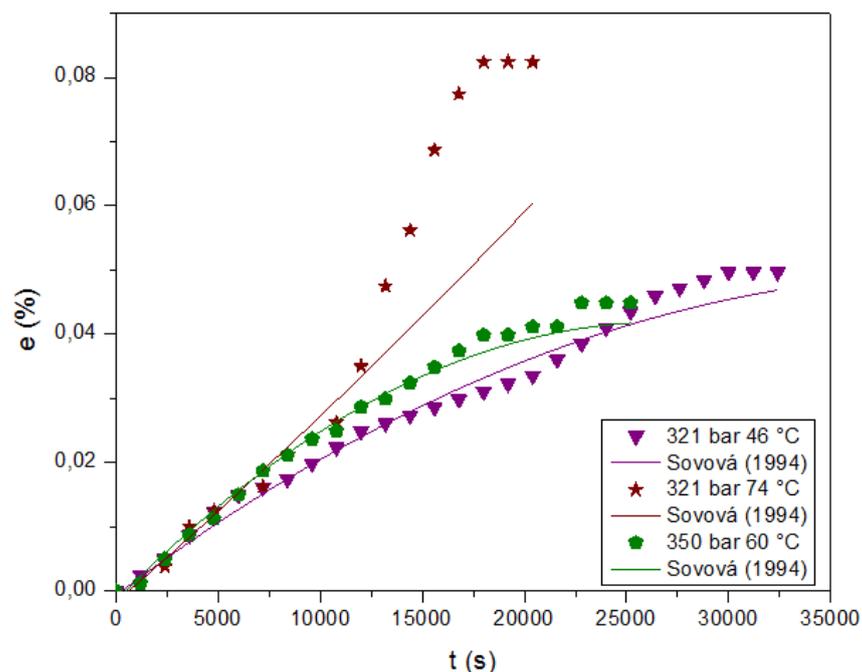


Figura 5: Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Sovová (1994), a 321 bar - 46 °C, 321 bar - 74 °C e 350 bar - 60 °C.

O modelo de Brunner (1984) também foi estudado e avaliado, e os valores para os parâmetros do modelo ajustável (taxa constante de extração) e seus desvios relativos médios são apresentados em Tabela 3.

Diante dos resultados apresentados, foi observado que os desvios relativos médios foram satisfatórios e variaram de 2,73% (179 bar e 74 °C) a 29,70% (321 bar e 74 °C). Diante disso, as Figuras 52, 53 e 54 apresentam as curvas cinéticas experimentais e as preditas pelo modelo de Brunner (1984) para as condições operacionais estudadas.

Em relação as curvas de extração, observou-se que a condição de 179 bar e 74

°C retratou um desvio relativo de 2,73%, de tal forma que o modelo de Brunner (1984) apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais.

Ensaio	P (bar)	T (°C)	K (h ⁻¹) (10 ⁻³)	DRM (%)
1	179	46	1,320	13,48
2	179	74	0,829	2,73
3	321	46	0,665	6,78
4	321	74	0,837	29,70
5	250	40	0,882	7,61
6	250	80	0,687	4,98
7	150	60	0,422	8,65
8	350	60	0,793	6,23
9	250	60	0,701	5,50

Tabela 3: Parâmetros do modelo e desvios relativos para cada condição de operação para o modelo de Brunner (1984).

Após análise da condição experimental de 179 bar - 46 °C, pode-se verificar que o modelo de Brunner (1984) não apresentou bom ajuste com os dados experimentais, mesmo que este tenha conseguido obter um desvio relativo médio de 13,48%. Já a 150 bar e 60 °C, observa-se que o modelo mostrou um bom ajuste, representando principalmente os dados finais, gerando um desvio relativo médio de 8,65%.

Da mesma forma ocorreu para condição de 250 bar e 40 °C, na qual observou-se que o modelo conseguiu um bom ajuste aos dados finais da curva de extração, com 7,61% de desvio relativo médio. Nas condições de 250 bar a 60 e 80 °C os modelos somente representaram a etapa inicial da extração, apesar do DRM não ser muito significativo dentre as condições investigadas (5,50 e 4,98%).

Para as condições apresentadas na Figura 8, o modelo de Brunner (1984) foi capaz de alcançar um bom ajuste à etapa inicial da extração para 350 bar e 60 °C, apresentando DRM de 6,23%.

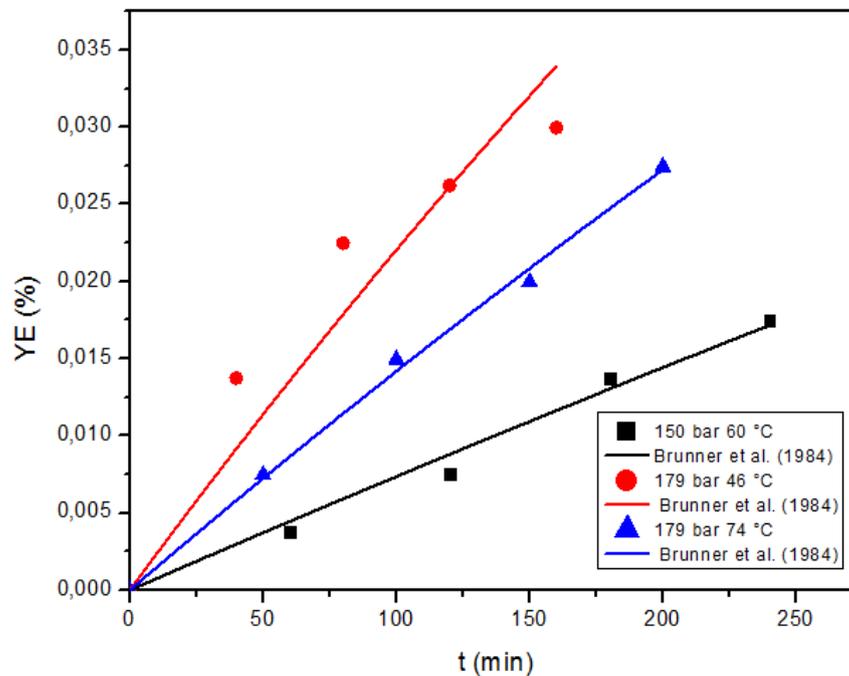


Figura 6: Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Brunner (1984), a 150 bar - 60 °C, 179 bar - 46 °C e 179 bar - 74 °C.

Já a 321 bar a 46 °C o modelo refletiu em um ajuste no período final de extração, com DRM de 6,78%. Mais uma vez, a modelagem para condição de 321 bar e 74 °C não apresentou bom ajuste com a curva de extração, apresentando um desvio médio de 29,70%.

Zekovic *et al.* (2014) perceberam um comportamento semelhante para sua modelagem, em que o modelo de Brunner não apresentou os melhores ajustes para extração do majericão.

O modelo de Kandiah e Spiro (1990) para os intervalos de temperatura e pressão foi investigado. Na Tabela 4 são apresentados os valores para os parâmetros do modelo f_1 e f_2 (frações do soluto extraído), k_1 e k_2 (taxas de extração) e seus desvios relativos médios.

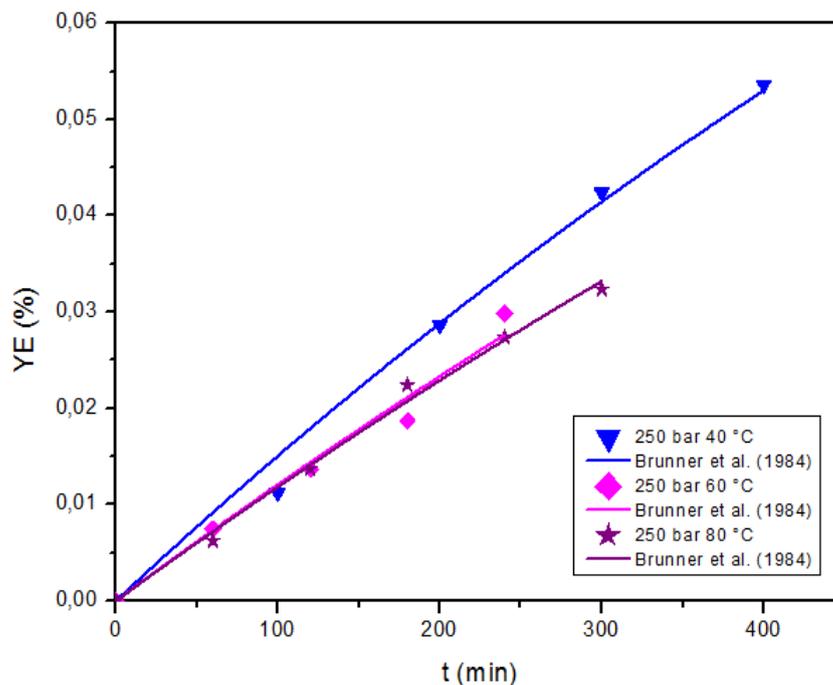


Figura 7: Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Brunner (1984), a 250 bar - 40 °C, 250 bar - 60 °C e 250 bar - 80 °C.

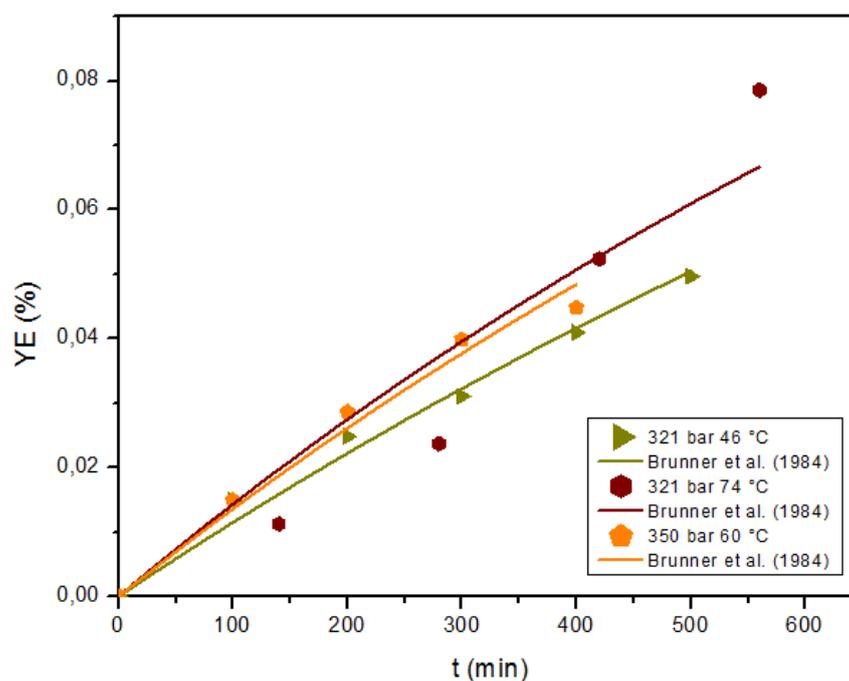


Figura 8: Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Brunner (1984), a 321 bar - 46 °C, 321 bar - 74 °C e 350 bar - 60 °C.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, pode-se notar que para esse modelo, os DRM foram satisfatórios e variaram de 0,05% (150 bar e 60 °C) a 20,37% (321 bar e 74 °C). Resultados semelhantes foram obtidos pelos autores Zekovic *et al.* (2014), que estudaram o modelo de Kandiah e Spiro (1990) para representar os dados experimentais da extração supercrítica provenientes do óleo do manjeriço.

	Ensaio	T (°C)	f_1	K_1 (h ⁻¹) (10 ⁻³)	f_2	K_2 (h ⁻¹) (10 ⁻³)	DRM (%)
1	179	46	0,490	1,150	0,490	1,150	8,87
2	179	74	0,499	0,821	0,499	0,821	2,34
3	321	46	0,496	0,085	0,497	1,372	4,30
4	321	74	0,521	0,942	0,521	0,941	20,37
5	250	40	0,504	0,916	0,504	0,916	5,64
6	250	80	0,500	0,693	0,500	0,693	4,53
7	150	60	0,501	0,441	0,501	0,441	0,05
8	350	60	0,495	0,761	0,495	0,761	4,50
9	250	60	0,501	0,717	0,501	0,717	6,03

Tabela 4: Parâmetros do modelo e desvios relativos para cada condição de operação para o modelo de Kandiah e Spiro (1990).

De acordo com esses autores, o modelo proposto foi capaz de representar o processo de extração, mesmo adquirindo altos desvios, e os parâmetros f_1 e f_2 apresentaram valores estatisticamente iguais, assim como os parâmetros k_1 e k_2 . Diante da similaridade entre os desvios dos modelos, acredita-se que o comportamento dos ajustes dos modelos também foi semelhante. Nas Figuras 9, 10 e 11 pode-se observar o ajuste para o modelo de Kandiah e Spiro (1990) e a condição de 150 bar e 60 °C apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais, com desvios relativos de 0,05%.

Para a condição operacional de 179 bar - 46 °C, o modelo de Kandiah e Spiro (1990) não apresentou bom ajuste aos dados experimentais, apesar de apresentar um DRM de 8,87%. Já para a mesma pressão a 74 °C, observa-se que o modelo mostrou um bom ajuste, representando todos os dados experimentais, gerando um DRM de 2,34%. O modelo conseguiu um bom ajuste em praticamente todas as curvas das condições de 250 bar a 40, 60 e 80 °C. Entretanto, para os dados experimentais obtidos nas temperaturas de 60 e 80 °C, os modelos somente representaram a etapa inicial da extração e a 40 °C, os modelos somente representaram a etapa final da extração.

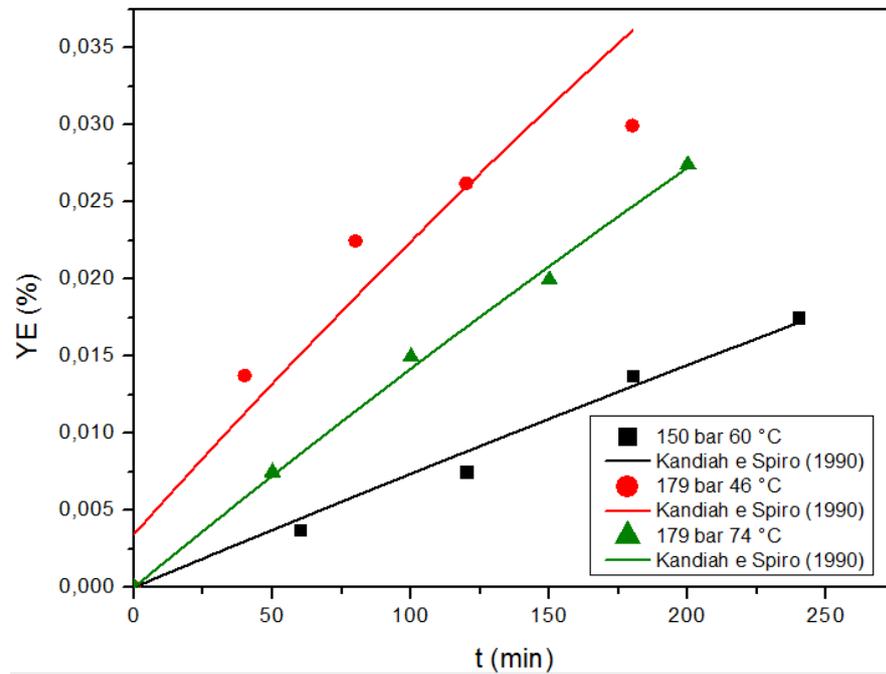


Figura 9: Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Kandiah e Spiro (1990), a 150 bar - 60 °C, 179 bar - 46 °C e 179 bar - 74 °C.

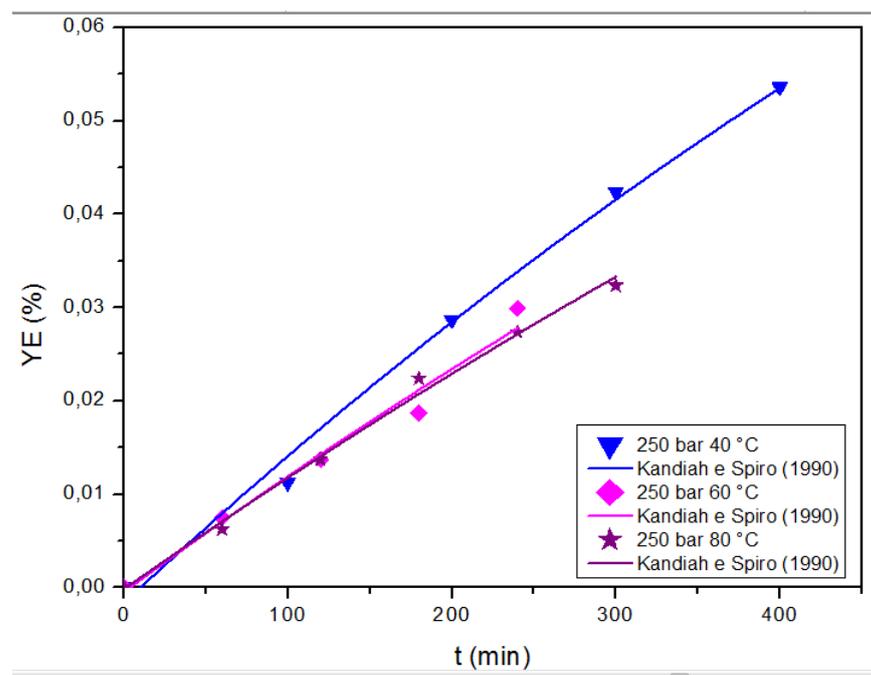


Figura 10: Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Kandiah e Spiro (1990), a 250 bar - 40 °C, 250 bar - 60 °C e 250 bar - 80 °C.

Para a condição de 350 bar e 60 °C, o modelo teve um bom ajuste na etapa inicial da extração, apresentando DRM de 4,50%. Já a 321 bar em 46 e 74 °C, o modelo representou melhor o período final de extração, com DRM de 4,30 e 20,37%, respectivamente. Além disso, um comportamento semelhante foi discutido por Rubio-Rodríguez *et al.* (2008), ao investigarem os ajustes dos parâmetros do modelo para a extração supercrítica do óleo dos subprodutos de *Merluccius capensis*. Foi observado que o processo poderia ser controlado pela solubilidade do óleo em SC-CO₂ nos primeiros estágios da extração. Assim, seria possível estimar os dados de solubilidade

do óleo das curvas de extração em tempo zero.

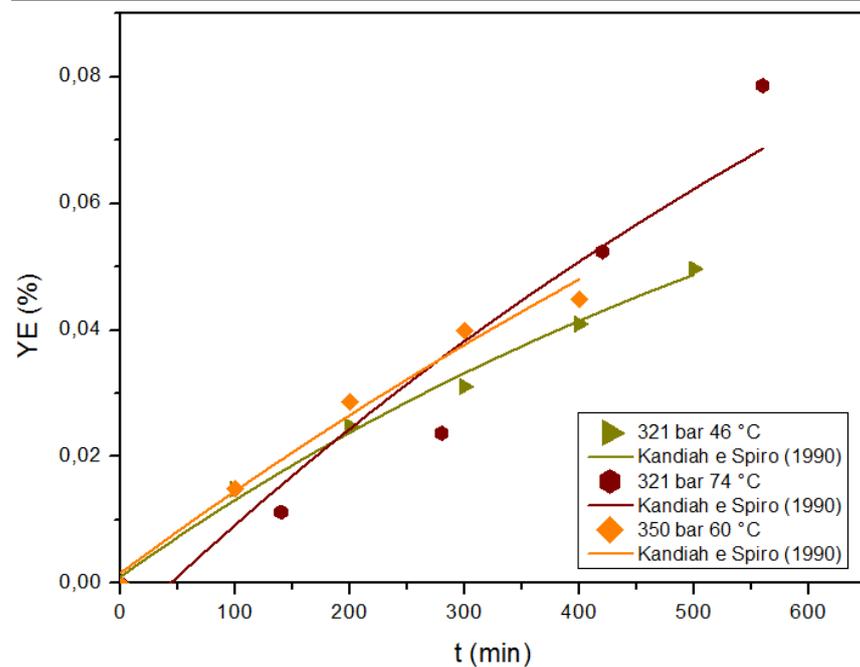


Figura 11: Curvas de extração experimental e predita pelo modelo de Kandiah e Spiro (1990), a 321 bar - 46 °C, 321 bar - 74 °C e 350 bar - 60 °C.

Dessa forma, diante de tudo o que foi abordado e analisado até aqui, a Tabela 5 exibe todas as informações referentes aos desvios relativos médio dos modelos Sovová (1994), Brunner (1984) e Kandiah e Spiro (1990) para todas as condições experimentais.

P (bar)	T (°C)	DR _{Sovová} (%)	DR _{Brunner} (%)	DR _{KandiahSpiro} (%)
179	46	3,14	13,48	8,87
179	74	8,75	2,73	2,34
321	46	6,14	6,78	4,30
321	74	18,72	29,70	20,37
250	40	1,31	7,61	5,64
250	80	6,50	4,98	4,53
150	60	9,75	8,65	0,05
350	60	4,03	6,23	4,50
250	60	3,38	5,50	6,03

Tabela 5: Desvios relativos obtidos para os modelos de Sovová (1994), Brunner *et al.* (1994) e Kandiah & Spiro (1990).

5 | CONCLUSÕES

Os modelos matemáticos correlacionaram com sucesso as curvas de extração

do óleo da planta usando CO₂ supercrítico. Em geral, os modelos cinéticos foram aptos a representar a extração do óleo de *Bidens pilosa*, apresentando desvio máximo de 29,70% na condição de 321 bar e 74 °C para o modelo de Brunner (1984) e mínimo de 0,05% na condição de 150 bar e 40 °C, para o modelo de Kandiah e Spiro (1990). O modelo de Sovová foi o que melhor representou o processo, com DRM mínimo de 3,149%. Observou-se também que os modelos de Brunner *et al.* (1994) e Kandiah & Spiro (1990) avaliam os dados experimentais através da linearização, mostraram a boa correlação dos mesmos frente aos dados experimentais.

REFERÊNCIAS

Bairwa, K.; Kumar, R.; Sharma, R. J.; Roy, R. K. **An updated review on *Bidens pilosa* L.** Der Pharma Chemica, v. 2, n. 3, p. 325-337, 2010.

Brasil 2006 - Portaria nº 971 de 03 de maio de 2006. Aprova a Política nacional de práticas integrativas e complementares no SUS, de 04 de maio de 2006.

Brunner, G. **Mass Transfer from Solid Material in Gas Extraction.** Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, v. 88, p. 887-891, 1984.

Gilbert, B.; Alves, L. F.; Favoreto, R. ***Bidens pilosa* L. Asteraceae (Compositae; subfamília Heliantheae).** Revista Fitos, v. 8, p. 1 – 72, 2013.

Kandiah, M.; Spiro, M. **Extraction of *Ginger rhizome*: kinetic studies with acetone.** International Journal of Food Science and Technology, v. 24, p. 589-600, 1989.

Kandiah, M.; Spiro, M. **Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with acetone.** International Journal of Food Science and Technology, v. 25, p. 328–338, 1990.

Kitzberger, C.; Lomonaco, R.; Michielin, E.; Danielski, L.; Correia, J.; Ferreira, S. **Supercritical fluid extraction of shiitake oil: curve modeling and extract composition.** Journal of Food Engineering, v. 90, p. 35-43, 2009.

Krettli, A.U., Andrade-Neto, V.F., Brandão, M.G.L.; Ferrari, W.M.S. **The search for new antimalarial drugs from plants used to treat fever and malaria or plants randomly selected: a review.** Mem. Inst. Oswaldo Cruz, v. 96, n. 8, p. 1033-1042, 2001.

Lanças, F. M.; Carrilho, E.; Tavares, M. C. H. **Fluidos supercríticos em química analítica. I. Cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos.** Química Nova, v. 24, n. 4, p. 509-515, 2001.

López-Padilla, A.; Ruiz-Rodriguez, A.; Reglero, G.; Fornari, T. **Supercritical carbon dioxide extraction of *Calendula officinalis*: Kinetic modeling and scaling up study.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 130, p. 292-300, 2017.

Lucchetti, L.; Teixeira, D. F.; Barbi, N. S.; Silva, A. J. R. ***Bidens pilosa* L. (Asteraceae).** Revista Fitos, v. 4, p. 60 – 70, 2009.

Oliveira, F. Q., Andrade-Neto, V., Krettli, A. U.; Brandão, M. G. L. **New evidences of antimalarial activity of *Bidens pilosa* roots extract correlated with polyacetylene and flavonoids.** Journal of Ethnopharmacology, v. 93, p. 39-42, 2004.

Paschoal, R. G. **Extração com fluido supercrítico do óleo de *Bidens pilosa*: Atividade biológica**

e modelagem matemática. *Dissertação (Mestrado) - Engenharia Química*, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 128 f. **2018.**

Piva, G.; Weschenfelder, T.; Franceschi, E.; Cansian, R.; Paroul, N.; Steffens, C. **Extraction and modeling of flaxseed (*Linum usitatissimum*) oil using subcritical propane.** *Journal of Food Engineering*, v. 228, p. 50-56, 2018.

Rossato, A. E.; Pierini, M. M.; Amaral, P. A.; Santos, R. R.; Citadini-Zanette, V. **Fitoterapia Racional: Aspectos Taxonômicos, Agroecológicos, Etnobotânicos e Terapêuticos.** DIOESC, 2012.

Rubio-Rodriguez, N.; Diego, S. M.; Beltran, S.; Jaime, I.; Sanz, M. T.; Rovira, J. **Supercritical fluid extraction of the omega-3 rich oil contained in hake (*Merluccius capensis* – *Merluccius paradoxus*) by-products: Study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 47, p. 215-226, 2008.

Sartori, R. B.; Higino, M. L.; Bastos, L. H.; Mendes, M. F. **Supercritical extraction of pesticides from banana: Experimental and modeling.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 128, p. 149–158, 2017.

Silveira, P. F.; Bandeira, M. A. M.; Arrais, P. S. D. **Farmacovigilância e reações adversas às plantas medicinais e fitoterápicos: uma realidade.** *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 18, p. 618-626, 2008.

Sovová, H. **Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂. I. Modeling of extraction curves,** *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 3, p. 409–414, 1994.

Tomazzoni, M. I.; Negrelle, R. R. B.; Centa, M. L. **Fitoterapia popular: a busca instrumental enquanto prática terapêutica.** *Fitoterapia popular: a busca instrumental enquanto prática terapêutica*, v. 15, p. 115-121, 2006.

Zekovic, Z.; Filip, S.; Vidovic, S.; Jokic, S. S. **Mathematical modeling of *Ocimum basilicum* L. supercritical CO₂ extraction.** *Chemical Engineering & Technology*, v. 37, n. 12, p. 1-7, 2014.

RENDIMENTO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Piper divaricatum* EM FUNÇÃO DA GRANULOMETRIA E MÉTODO DE EXTRAÇÃO

Erick Monteiro de Sousa

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química.
Belém – Pará.

Tainá Oliveira dos Anjos

Museu Paraense Emílio Goeldi, Coordenação de Botânica.
Belém – Pará.

Rafaela Oliveira Pinheiro

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química.
Belém – Pará.

Márcia Moraes Cascaes

Museu Paraense Emílio Goeldi, Coordenação de Botânica.
Belém – Pará.

Lidiane Diniz do Nascimento

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia. Museu Paraense Emílio Goeldi, Coordenação de Botânica.
Belém – Pará.

Eloisa Helena de Aguiar Andrade

Museu Paraense Emílio Goeldi, Coordenação de Botânica. Universidade Federal do Pará, Programa de Pós Graduação em Química.
Belém – Pará.

RESUMO: *Piper divaricatum* é uma planta aromática nativa do Brasil, fornecedora de óleo

essencial com diversas aplicações descritas na literatura. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da granulometria e do método de extração no rendimento e composição química do óleo essencial obtido das folhas dessa espécie. As folhas foram separadas em duas frações denominadas média ($1,11\text{mm} \pm 0,01$) e grossa ($3,08\text{mm} \pm 0,01$) e então seus óleos essenciais foram obtidos por arraste a vapor e hidrodestilação. A composição química foi determinada por CG/EM em sistema Shimadzu QP-2010 Plus. Os resultados mostraram que, para ambas as frações granulométricas, os melhores rendimentos foram alcançados por meio da técnica de arraste a vapor. Metileugenol foi o componente majoritário para todas as condições avaliadas e seus maiores teores foram quantificados na fração grossa (60,17%), por meio da destilação por arraste a vapor.

PALAVRAS-CHAVE: hidrodestilação, arraste a vapor, metileugenol.

ABSTRACT: *Piper divaricatum* is an aromatic plant native of Brazil and it is an essential oil supplier with several applications described in the literature. The objective of this work was to evaluate the influence of particle size and extraction method on yield and chemical composition of the essential oil obtained from the leaves of this species. The leaves were separated into two fractions denominated

medium ($1.11\text{mm} \pm 0.01$) and coarse ($3.08\text{mm} \pm 0.01$) and then their essential oils were obtained by steam distillation and hydrodistillation. The chemical composition was determined by GC/MS in Shimadzu QP-2010 Plus. The results showed that for both granulometric fractions, the best yields were achieved by means of the steam distillation technique. Methyl eugenol was the major component for all the evaluated conditions and its highest contents were quantified in the coarse fraction (60.17%), by means of steam distillation.

KEYWORDS: hydrodistillation, steam distillation, methyl eugenol.

1 | INTRODUÇÃO

O interesse por plantas aromáticas está em constante crescimento, devido suas propriedades fitoquímicas e flavorizantes, as quais agregam valor a essas matérias primas (Chen e Mujumdar, 2015). Os óleos essenciais são empregados em diversos segmentos da indústria, tais como perfumaria, alimentos e farmacêutica, onde são utilizados na síntese de compostos de alto valor comercial (Craveiro e Queiroz, 1993). A complexidade das matrizes vegetais requer a padronização do processo extrativo, que está diretamente relacionado com a qualidade do produto obtido (Dobiás, et al. 2010). Fatores como o grau de divisão do material e a técnica de extração tornam-se fundamentais, uma vez que influenciam na eficiência do processo (Gil-Chávez, et al. 2013).

A espécie *Piper divaricatum* (Piperaceae), popularmente conhecida como pau-de-angola é nativa do Brasil, com ocorrências confirmadas em diferentes regiões do país (Flora, 2018). Seu óleo essencial apresenta propriedades antioxidantes (Silva et al, 2010); tolerância à fusariose (Meireles, 2014), entre outras relatadas na literatura. Nesse contexto, o presente trabalho avalia a influência da granulometria e do método de extração no rendimento e na composição química do óleo essencial das folhas de *P. divaricatum*.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material Botânico e Análise Granulométrica

Partes aéreas de *Piper divaricatum* foram coletadas no município de Belém-Pará, secas em estufa com ventilação à 35°C e então moídas em moinho de facas. Em seguida, o material foi submetido à separação granulométrica utilizando-se um conjunto de seis peneiras em sequência decrescente de aberturas (mm): 4, 2, 1, 0,5, 0,25 e 0,125. Denominou-se de fração grossa (G) o material retido nas peneiras de 4 e 2mm; fração média (M) as massas retidas nas peneiras de 1 e 0,5 mm; e fração fina (F) o material retido nas peneiras de 0,25 e 0,125 mm. O diâmetro médio (D_{50}) de cada fração foi determinado de acordo com a definição de Sauter (Equação 1), na

qual d_p é o diâmetro médio de Sauter, x_i é a fração mássica retida nas peneiras e d_{pi} corresponde ao diâmetro médio de cada partícula.

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} \quad (1)$$

2.2 Extração do Óleo Essencial, Rendimento e Composição Química

Para a obtenção do óleo essencial, cada fração (80g) foi submetida às metodologias de hidrodestilação (HD) e arraste a vapor (AV), nas quais foi empregado extrator do tipo Clevenger modificado acoplado a um sistema de refrigeração para a manutenção da água de condensação em torno de 12°C, conforme mostra a Figura 1. Todas as extrações foram realizadas durante 3h em triplicata. O rendimento (%) dos óleos essenciais foi determinado conforme descrito por Santos et al. (2004). O teor de umidade (%) foi quantificado no momento da extração, por meio de uma balança determinadora de umidade da marca Marte, modelo ID50.

A composição química dos óleos foi analisada através de CG/EM em sistema Shimadzu QP-2010 Plus com coluna capilar DB-5MS (30m x 0,25mm; 0,25µm de espessura do filme) nas seguintes condições operacionais: programa de temperatura na faixa de 60°-250°C, com gradiente de 3°C/min; temperatura do injetor a 250°C; gás hélio com velocidade linear de 32 cm/s, medida a 100°C; injeção sem divisão de fluxo (1µL de uma solução de 2:1000 de n-hexano); temperatura da fonte de íons e outras partes a 220°C. O filtro de quadrupolo varreu na faixa de 39 a 500 daltons a cada segundo. A ionização foi obtida pela técnica de impacto eletrônico a 70 eV. A identificação dos componentes voláteis foi baseada no índice de retenção linear calculado em relação aos tempos de retenção de uma série homóloga de n-alcenos e no padrão de fragmentação observados nos espectros de massas, por comparação destes com amostras autênticas existentes nas bibliotecas do sistema de dados e da literatura (Adams, 2007).



Figura 2 – Metodologias utilizadas para a extração do óleo essencial de *Piper divaricatum*.

A: hidrodestilação; B: destilação por arraste a vapor.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os diâmetros médios das frações F, M e G foram $0,26 \text{ mm} \pm 0,01$; $1,11 \text{ mm} \pm 0,01$ e $3,08 \text{ mm} \pm 0,01$, respectivamente. Após a separação granulométrica, trabalhou-se apenas com as frações G e M, uma vez que a massa obtida para a fração F foi insuficiente para dar prosseguimento aos demais ensaios. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos após as destilações. Foi observado que a técnica de arraste a vapor proporcionou os maiores rendimentos, para as duas frações granulométricas avaliadas, sendo o maior deles ($6,0\% \pm 0,08$) alcançado para a fração M. Na Tabela 2 estão os principais constituintes ($\geq 2\%$) encontrados no óleo essencial das folhas de *P. divaricatum*, com seus respectivos índices de retenção (IR).

Granulometria	Granulometria grossa		Granulometria média	
	AV	HD	AV	HD
Massa (g)	80,00	80,00	80,00	80,00
Umidade (%)	13,20	13,20	12,00	12,00
Volume de óleo (mL)	$3,70 \pm 0,49$	$3,60 \pm 0,12$	$4,20 \pm 0,06$	$3,80 \pm 0,17$
R (%)	$5,40 \pm 0,71$	$5,10 \pm 0,17$	$6,00 \pm 0,08$	$5,40 \pm 0,25$

Tabela 1 – Rendimentos de óleo essencial em função da granulometria e da técnica de extração.

IR	Constituintes	Granulometria grossa		Granulometria média	
		AV	HD	AV	HD
1043	(E)- β -Ocimeno	1,39	7,42	-	7,19
1352	Eugenol	16,70	18,13	18,63	18,12
1388	β -Elemeno	3,84	3,64	7,35	6,81
1407	Metileugenol	60,71	51,82	48,82	43,21
1418	E-cariofileno	2,29	2,45	4,00	3,56

1479	Germacreno D	2,62	2,09	5,13	4,49
1515	Acetato de eugenol	8,62	7,93	9,22	8,50

Tabela 2 – Constituintes majoritários identificados no óleo essencial das folhas de *Piper divaricatum* e seus respectivos teores ($\geq 2\%$)

Observou-se que tanto para a técnica de hidrodestilação quanto para a extração por arraste a vapor, os maiores teores de metileugenol foram encontrados na fração G, obtendo seu maior percentual no óleo essencial extraído por arraste a vapor (60,71%). Tanto o eugenol quanto o acetato de eugenol mantiveram seus percentuais aproximadamente constantes independente da granulometria ou técnicas de extração. Já o componente β -elemeno apresentou maiores concentrações nas frações M, tanto na hidrodestilação quanto na extração por arraste a vapor (Figura 2).

Silva et al. (2014) estudando espécies de *Piper*, identificaram germacreno D (9,4%) como constituinte em maior teor no óleo essencial de *Piper divaricatum* coletada na região de Una (Bahia), seguido de valenceno (11,1%) e γ -cadineno (11%). Barbosa et al (2012) verificaram que safrol foi o majoritário presente no óleo de *P. divaricatum* coletada em Itabuna (Bahia). É importante ressaltar que assim como a metodologia empregada para a extração do óleo essencial, outras variáveis podem interferir na composição química obtida, tais como o tamanho da partícula, teor de umidade, sazonalidade, ritmo circadiano, distribuição geográfica, entre outros.

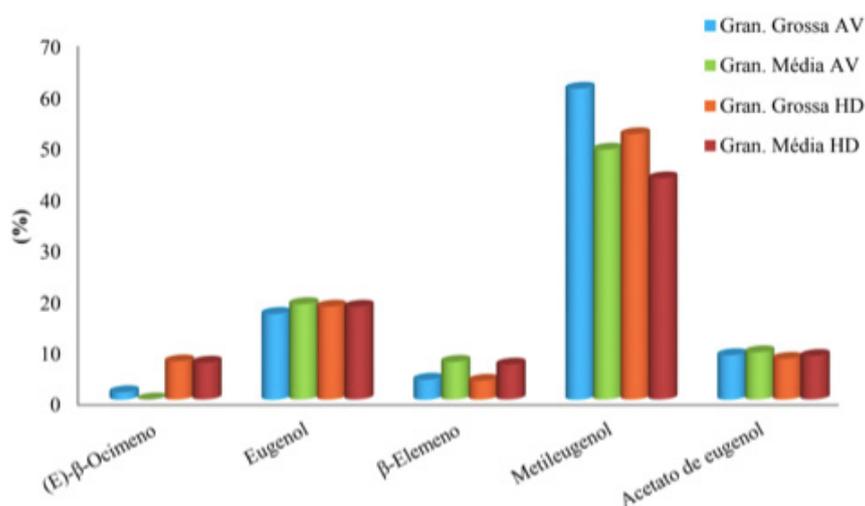


Figura 2 - Constituintes ($\geq 1,39\%$) presentes no OE das folhas de *Piper divaricatum*.

4 | CONCLUSÃO

Os produtos naturais são fontes de novas substâncias e avaliar sua composição química é uma etapa importante para a caracterização da matéria prima e sua posterior utilização. Verificou-se alterações no rendimento em óleo quando a granulometria e a técnica de extração foram modificadas, obtendo-se melhores resultados quando as

partículas de granulometria média (1,11mm ± 0,01) foram destiladas por arraste a vapor (6,0% ± 0,08). O constituinte metileugenol apresentou maiores concentrações nas partículas de granulometria grossa, em ambas as técnicas de extração, alcançando 60,71% por meio da destilação por arraste a vapor.

REFERÊNCIAS

ADAMSR, P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry**. Allured Publishing Corp, Carol Stream, 2007.

BARBOSA, QPS., et al. **Chemical composition, circadian rhythm and antibacterial activity of essential oils of *Piper divaricatum*: a new source of safrole**. *Quím. Nova*, v. 35, p. 228-230, 2012.

CHEN, G., MUJUMDAR, AS. Drying of herbal medicines and tea. In: Mujumdar, A.S. (Ed.), **Handbook of Industrial Drying**. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 637–646, 2015.

CRAVEIRO A.A, QUEIROZ D.C. Óleos essenciais e química fina. *Quím. Nova*, v.16, p.224-228, 1993.

DOBIÁS P., et al. **Comparison of pressurised fluid and ultrasonic extraction methods for analysis of plant antioxidants and their antioxidant capacity**. *Springer, Cent, Eur, J, Chem*, p, 87-95, 2010.

FLORA DO BRASIL. ***Piperaceae in Flora do Brasil 2020 em construção***. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB12772>>. Acesso em: 20 Mar. 2018.

GIL-CHÁVEZ, J.G., et al. **Technologies for extraction and production of bioactive compounds to be used as nutraceuticals and food ingredients: an overview**. *Compr, Rev, Food Sci, Food Saf*, v, 12, p, 5-23, 2013.

MEIRELES, E.N. **Influência dos metabólitos secundários de *Piper divaricatum* da região Amazônica no controle do *Fusarium solani* f. sp. *Piperis*. causador da fusariose em pimento do reino**. Belém, 2014. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal do Pará.

SANTOS, A.S.; ALVES, S.M.; FIGUEIRÊDO, F.J.C.; ROCHA NETO, O.G. **Descrição de sistema e de métodos de extração de óleos essenciais e determinação de umidade de biomassa em laboratório**. Comunicado Técnico - Embrapa, p. 1- 6. 2004.

SILVA, J.A. et al. **Atividade antioxidante de *Piper arboreum*, *Piper dilatatum* e *Piper divaricatum***. *Rev. Bras. Pl. Med.* v. 16, p. 700-706, 2014.

SILVA, J.K.R. et al. **Essential Oil Composition, Antioxidant Capacity and Antifungal Activity of *Piper divaricatum***. *Nat. Prod. Communic.* v. 5, p. 477-480, 2010.

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E TEMPERATURA PARA OBTENÇÃO DO EXTRATO DE *Mentha spicata* L. UTILIZANDO EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Tháiris Karoline Silva Laurentino

Universidade Federal de Santa Catarina, Centro
Tecnológico, Departamento de Engenharia
Química e Alimentos
Florianópolis – Santa Catarina

Thuany Naiara Silva Laurentino

Universidade Federal de Santa Catarina, Centro
Tecnológico, Departamento de Engenharia
Química e Alimentos
Florianópolis – Santa Catarina

Ariovaldo Bolzan

Universidade Federal de Santa Catarina, Centro
Tecnológico, Departamento de Engenharia
Química e Alimentos
Florianópolis – Santa Catarina

RESUMO: o objetivo do trabalho consistiu em obter os extratos das folhas de *Mentha spicata* L. que foram submetidas a um pré-tratamento (secagem, moagem e granulometria) e, em seguida, a um tratamento de extração com dióxido de carbono (CO₂) supercrítico sob diferentes condições. Foram empregadas duas pressões, 80 bar e 140 bar, e duas temperaturas, 40°C e 60°C. O rendimento do processo isotérmico e isobárico foram analisados, além do comportamento da curva de extração. Os resultados mostraram que o rendimento de extração aumentou com a pressão, em um processo isotérmico, e aumentou com

a temperatura, em um processo isobárico. As curvas de extração apresentaram um comportamento típico de extração supercrítica.

PALAVRAS – CHAVE: *Mentha spicata* L.; Extração supercrítica; Processos isotérmicos e isobáricos; Curvas de extração.

ABSTRACT: the objective of this work was to obtain extracts of leaves of *Mentha spicata* L. that were submitted to a pre-treatment (drying, grinding and granulometry) and then to a treatment of extraction with carbon dioxide (CO₂) under different conditions. Two pressures, 80 bar and 140 bar, and two temperatures, 40 ° C and 60 ° C, were employed. The yield of the isothermal and isobaric process were analyzed, besides the behavior of the extraction curve. The results showed that the extraction yield increased with the pressure in an isothermal process and increased with the temperature in an isobaric process. The extraction curves presented a typical behavior of supercritical extraction.

KEYWORDS: *Mentha spicata* L.; Supercritical extraction; Isothermal and isobaric processes; Extraction curves.

1 | INTRODUÇÃO

Mentha spicata L, conhecida como hortelã, pertence as plantas da família Lamiaceae e

é originária da Europa. Apresenta várias propriedades, na qual podemos destacar: antifúngica, antimicrobiana, antioxidante, entre outras. Em virtude disto, sua aplicação é bastante versátil, pois, além da planta em si, seu óleo essencial vem sendo utilizado em diversas indústrias, como no ramo alimentício, em produtos de higiene bucal e em fabricação de perfumes (Choudrury, Kumar, Garg, 2006).

Com o avanço tecnológico, existe uma grande variedade de processos, disponíveis na literatura, para obter extratos de origem vegetal. Um desses processos é a extração supercrítica, que apresenta inúmeras vantagens frente às técnicas convencionais, destacando-se por ser uma tecnologia limpa, não prejudicial ao meio ambiente, garantir um produto livre de solvente orgânico e apresentar grande seletividade. O fluido mais aplicado como solvente é o CO₂, onde não é inflamável, relativamente não tóxico, possui boas propriedades de transporte, baixo gasto de energia, barato e apresenta temperatura e pressão críticas relativamente baixas ($T_c = 31,1^\circ\text{C}$ e $P_c = 73,8 \text{ bar}$) (Taylor, 1996; Brunner, 1994).

Dentro deste contexto, o presente estudo teve como objetivo a obtenção do extrato de hortelã (*Mentha spicata L.*) através da técnica de extração supercrítica com dióxido de carbono (sob condições de temperatura e pressão pré-estabelecidas). Buscou-se avaliar as condições ótimas (P, T), o estudo comparativo quanto ao rendimento do processo e o comportamento das curvas de extração.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Planta

A matéria prima empregada neste estudo foi obtida na região central da cidade de Florianópolis (SC), em um mercado local. O material foi direcionado ao Laboratório de Controle de Processos – LCP, no departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Catarina – EQA/UFSC. As folhas do hortelã foram submetidas à técnica de secagem em estufa com circulação de ar nas condições de $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ por 48 h, triturado e determinada sua granulometria em um agitador de peneiras vibratório vertical, antes das extrações com CO₂ supercrítico. Foi empregado o sistema de peneiras da série de Tyler, com aberturas de 35 mesh ($500\mu\text{m}$), 45 mesh ($355\mu\text{m}$), 60 mesh ($250\mu\text{m}$), 70 mesh ($212\mu\text{m}$), 80 mesh ($180\mu\text{m}$), e fundo, submetidos a uma agitação de 30 minutos. O tamanho de partícula empregado foi de $242 \mu\text{m}$. Os rendimentos das extrações foram calculados utilizando o quociente entre a massa obtida de extrato e a massa de material inicial, em forma de porcentagem.

2.2 Extração com Co₂ supercrítico

As extrações de alta pressão com dióxido de carbono foram realizadas em um equipamento HPLC-SC da Jasco Inc, com opção de extração e cromatografia

supercrítica, presente no LCP/EQA/UFSC. Este equipamento é constituído por três bombas de alta pressão, forno de aquecimento, trocador de calor, transdutores de pressão, detector UV-Vis em linha, válvula back-pressure automatizada, sistema de aquecimento controlado e vaso extrator com volume interno de 0,010 L, com filtro de 10 μm na saída do extrator, evitando uma contaminação na linha com particulados sólidos (Zibetti, 2012). Foram empregadas duas pressões, 80 bar e 140 bar, e duas temperaturas, 40°C e 60°C.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação do rendimento global de extração com CO_2 supercrítico, empregando diferentes condições de pressão e temperatura, possibilitou uma identificação do grau de solubilidade do solvente com a hortelã. Para analisar o comportamento da pressão e temperatura, foi plotado o seguinte gráfico, Figura 2. A partir desta Figura, é possível observar o processo de extração isobárico, assim como, isotérmico.

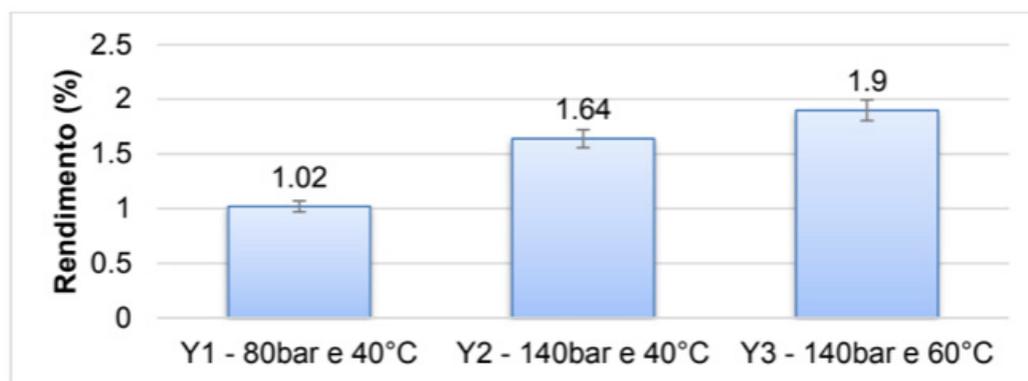


Figura 2 – Efeito da pressão e temperatura sobre o rendimento do processo.

Ao verificar o processo isotérmico, onde foi empregado duas pressões diferentes, 80 bar e 140 bar, em uma mesma temperatura, 40°C, constatou-se o aumento do rendimento com o aumento da pressão, o que já era esperado, de acordo com os dados apresentados na literatura. No extrato de hortelã, houve um aumento de 61% no rendimento, de 1,02% para 1,64%, Y1 (80 bar e 40°C) e Y2 (140 bar e 40°C), respectivamente. Este resultado comprovou a teoria de solubilização do solvente e sua relação com a densidade, ou seja, o aumento da pressão em uma temperatura constante, elevou a densidade do solvente e aumentou o seu poder de solubilização, consequentemente, o rendimento da extração (Louli *et al.*, 2004; Khajeh *et al.*, 2004).

Diante deste resultado, as condições do processo foram alteradas para identificar o rendimento de extração em uma temperatura maior e, deste modo, observar o efeito da temperatura em um processo isobárico de extração usando hortelã. Na Figura 2, verifica-se o aumento no rendimento de extração com o aumento da temperatura, onde duas temperaturas diferentes foram empregadas, 40°C e 60°C, em uma

mesma pressão, 140 bar. No extrato de hortelã, houve um aumento de 16%, onde o rendimento aumentou de 1,64% para 1,90%, Y2 (140 bar e 40°C) e Y3 (140 bar e 60°C), respectivamente. Isto pode ser justificado pela interferência da pressão de vapor no extrato de hortelã, além do aumento da difusividade e menor viscosidade do solvente, quando comparado a condição de menor temperatura.

No presente trabalho, também foi estudado o comportamento do rendimento ao longo do tempo de extração das três condições de processo empregadas. Para cada ensaio, uma curva da média da triplicata foi plotada no gráfico representado na Figura 3.

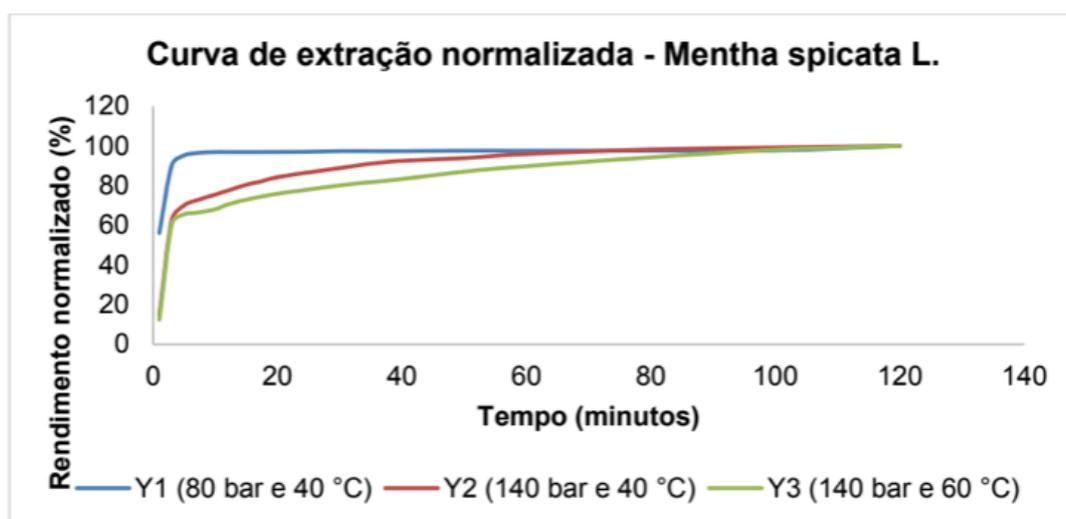


Figura 3 – Rendimento ao longo do tempo de extração das três condições de processo.

As curvas obtidas para *Mentha spicata L.* apresentaram um comportamento típico, onde foi possível observar as três etapas do processo de extração com fluido no estado supercrítico; taxa de extração constante (I), taxa de extração decrescente (II) e taxa difusional (III). A etapa I reflete a rápida solubilização do extrato pelo CO₂ supercrítico, a etapa II indica a mobilidade do solvente pelo material vegetal e a etapa III apresenta a difusão do extrato dentro das partículas (Laurintino, 2017).

A representação da curva de extração supercrítica possibilitou na identificação de alguns parâmetros do processo, como o tempo de extração e a caracterização das etapas de extração. Estas informações são extremamente importantes para trabalhos futuros de modelagem matemática, quando se deseja otimizar o processo de extração. Para cada espécie e condição do processo empregada, o comportamento da curva de extração pode fornecer características diferentes.

4 | CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho para o extrato de hortelã (*Mentha spicata L.*), utilizando a técnica de extração supercrítica com dióxido de carbono, permitiu

identificar o efeito dominante no processo (densidade do solvente ou pressão de vapor do soluto), em uma determinada condição (temperatura e pressão pré-estabelecidas). Também foi possível observar o comportamento do rendimento ao longo do tempo nas três condições de processo (80bar e 40°C, 140bar e 40°C, 140bar e 60°C), onde apresentaram um perfil típico de extração. Sugestão para continuidade deste trabalho seria testar novas condições de processo (temperatura, pressão, tempo de extração e adição de cossolvente).

REFERÊNCIAS

BRUNNER, G. **Gas extraction: Na introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**. 1 Ed. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 387p, 1994.

CHOUHDURY, R. P.; KUMAR, A.; GARG, A. N. **Analysis of Indian mint (*Mentha spicata*) for essential, trace and toxic elements and its antioxidante behaviour**. In press. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2006.

KHAJEH, M.; YAMINI, Y.; SEFIDKON, F.; BAHRAMIFAR, N. **Comparison of essential oil composition of *Carum copticum* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods**. Food Chemistry 86 (2004) 587-591.

LAURINTINO, T. N. S. **Avaliação do potencial do extrato e do óleo essencial de Palo Santo (*Bursera graveolens*) para aplicação em produtos inseticidas**. Florianópolis, 2017. Tese de Mestrado em Engenharia Química - Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

LOULI, V.; FOLAS, G.; VOUSAS, E.; MAGOULAS, K. **Extraction of parsley seed oil by supercritical CO₂**. Journal of Supercritical Fluids 30 (2004) 163-174.

TAYLOR, L. T. **Supercritical Fluid Extraction**. New York, NY: Wiley-Interscience, 1996.

ZIBETTI, A. W. **Desenvolvimento de um processo de separação de compostos bioativos de *Rosmarinus officinalis***. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

ESTUDO REOLÓGICO DA POLPA DE JUÇARA (*Euterpe edulis* Mart) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E TEOR DE SÓLIDOS SOLÚVES

Italo Iury de Souza Guida

Universidade Federal Do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: italojury15@gmail.com

Harvey Alexander Villa Vélez

Universidade Federal Do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química

Audirene Amorim Santana

Universidade Federal Do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química

Romildo Martins Sampaio

Universidade Federal Do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química

RESUMO: A indústria de processamento de frutas exóticas tem crescido rapidamente no Brasil. A Juçara (*Euterpe edulis* Mart.) é abundante no território maranhense e apreciada para a produção de vários produtos. Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento reológico da polpa de juçara a diferentes temperaturas e concentrações. Para isto, análises reológicas foram realizadas para a polpa *in natura* e polpa diluída a 4°Brix através de um reômetro modelo DV-II + Pro, Brookfield, USA. Observou-se que a viscosidade aparente diminuiu com o aumento da taxa de deformação e da temperatura. Também foi observada uma relação diretamente proporcional entre a viscosidade e a concentração de sólidos

solúveis. O índice de comportamento do fluido calculado a partir do modelo da Lei da potência foi menor que 1, característica de um fluido pseudoplástico. Finalmente, observou-se a dependência do índice de consistência do fluido com a temperatura, que diminuiu com o aumento da mesma. A energia de ativação calculada pelo modelo de Arrhenius foi de 16,095 e 9,585 kJ/gmol para a polpa *in natura* e diluída, respectivamente.

1 | INTRODUÇÃO

A Juçara (*Euterpe edulis* Mart.) também conhecida como palmito-doce é bastante encontrada na Mata Atlântica e também no cerrado, perto dos cursos dos rios e matas úmidas, da Bahia ao Rio Grande do Sul e no Maranhão facilitando o contato direto com o fruto. Além de ter um sabor bastante apreciado, trata-se de um fruto refrescante, energético e rico em lipídios, vitamina A, ferro e água (MORTARA e VALERIANO, 2001).

A reologia é uma ciência que surgiu no início do século XX e tem como objetivo estudar a deformação e o escoamento dos materiais. O estudo reológico prediz a força necessária para causar uma deformação ou escoamento de um corpo resultado da aplicação de um dado sistema de forças que podem ser de

compressão, tração ou cisalhamento. Com isso manipular produtos derivados das frutas na indústria requer o uso da polpa da fruta, na qual é submetida aos processos industriais como bombeamento, agitação, transporte através de tubulações, evaporação entre outros. Para que essas operações unitárias sejam economicamente viáveis, é indispensável o conhecimento das propriedades físicas e químicas da polpa do fruto a ser processado. O comportamento reológico por sua vez, destaca-se por ser útil não apenas como medida de qualidade, mas também em projetos, avaliação e operação de equipamentos processadores de alimentos (SILVA et al, 2005).

Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento reológico da polpa de Juçara Maranhense em função da temperatura e do teor de sólidos solúveis, visando seu melhor processamento e aproveitamento a nível industrial.

2 | MATERIAIS E MÉTODO

A polpa de Juçara foi adquirida no mercado local da cidade de São Luís, MA. O fruto foi moído no momento da compra e a polpa foi preparada e colocada dentro de sacos de polietileno de 100g. Após isso, a polpa foi armazenada em um freezer vertical a -20°C (modelo CRM33, Consul, Brasil) para posterior uso na pesquisa.

2.1 Caracterização reológica e modelagem matemática

O comportamento reológico da polpa de juçara foi analisado nas temperaturas de 10, 35 e 60°C na sua forma integral e diluída com um teor de sólidos solúveis de 4 ($^{\circ}\text{Brix}$). As medidas reológicas foram realizadas em um reômetro (modelo DV-II + Pro, Brookfield, USA), utilizando um spindle LV3(63). Um banho termostático (modelo ALB 250 C, Tecnal, Brasil) foi utilizado para manter as temperaturas durante os experimentos. A análise reológica para cada temperatura foi realizada na taxa de deformação crescente de 0,33 a $3,33\text{ s}^{-1}$. Para cada temperatura foi empregada uma amostra de Juçara adequada à temperatura de estudo.

Para obtenção dos parâmetros reológicos e para determinação do seu comportamento, utilizou-se o modelo da Lei da Potência (Equação 1) e a viscosidade para fluidos não newtonianos (Equação 2).

$$\tau = k\gamma^n \quad (1)$$

$$\mu = k\gamma^{n-1} \quad (2)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), μ é a viscosidade dinâmica (Pa.s), n é o índice de comportamento (adimensional), γ é a taxa de deformação (s^{-1}) e, k é o índice de consistência (Pa.s) (GENOVESE e LOZANO, 2007). Além disso, através deste

modelo foi estudado o efeito da temperatura na concentração de sólidos através da relação de Arrhenius, como mostrado na Equação 3.

$$\eta = A_0 \exp\left(\frac{E_a}{R(T + 273.15)}\right) \quad (3)$$

onde A_0 é uma constante empírica, η é a viscosidade aparente (mPa.s), E_a é a energia de ativação (J/mol), R é a constante universal dos gases (8.314 J/mol K) e T é a temperatura (°C).

A modelagem matemática foi realizada com o auxílio da ferramenta Solver do software Microsoft Excel (Microsoft, Redmond, EUA). O coeficiente de correlação e o erro médio relativo (MRE , %) descrito na Equação 4, foram usados para validar o ajuste do modelo.

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^m \frac{|Y_i - Y_i^*|}{Y_i^*} \quad (2)$$

onde, Y e Y^* representam os valores experimentais e calculados, respectivamente, m é o número de valores experimentais.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Reogramas para a polpa de juçara *in natura* e diluída a 4(°Brix)

Na Figura 1 estão apresentados os dados da viscosidade aparente experimental e teórica calculada a partir da Equação 2 para a polpa de Juçara *in natura* e diluída a 4(°Brix). A viscosidade aparente está em função da taxa de cisalhamento para as temperaturas de 10, 35 e 60°C.

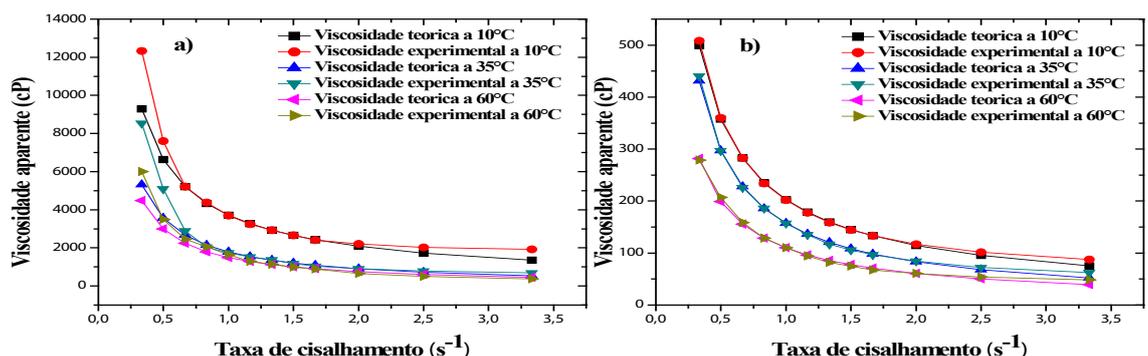


Figura 1 – Viscosidade aparente para a polpa de Juçara *in natura* a) e diluída b).

Observamos na Figuras 1 que o comportamento da viscosidade aparente não variou muito na polpa de Juçara a 4 (°Brix). Já na polpa *in natura*, pode-se observar uma maior variação da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação. Em ambos os casos (polpa *in natura* e a 4 °Brix), percebe-se o bom ajuste do modelo da Lei da Potência aos dados experimentais apesar do reograma para a polpa *in natura* ter se comportado um pouco menos uniforme que para a polpa diluída.

O decréscimo na viscosidade aparente significa que a resistência das amostras ao escoamento e a energia requerida para mantê-los a uma alta taxa de deformação é reduzida. Reduções de viscosidade com o aquecimento também são reportadas em VIDAL et al., (2000) trabalhando com polpa de manga. A viscosidade aparente também depende da temperatura. As menores viscosidades foram observadas na temperatura mais altas (60 °C). Os coeficientes de ajuste (n , k), a temperatura de trabalho (T) e os parâmetros estatísticos (R^2 , MRE) estão apresentados na Tabela 1.

3.2 Modelagem dos parâmetros reológicos e análise matemática para a polpa de Juçara

Com o bom ajuste dos reogramas ao modelo da lei da potência no qual observamos um bom coeficiente de correlação (R^2), onde em todas as temperaturas o mesmo foi maior que 0,928 e o MRE percentual menor que 10%, com exceção apenas das temperaturas de 35 e 60°C para a polpa *in natura*, cujo MRE = 10,10% e 10,52%, podemos então usar a modelagem matemática para calcular os parâmetros reológicos com uma boa precisão e então classificar nosso fluido quanto a sua natureza.

Ainda ao MRE, podemos associar esse erro a convecção natural que age sobre o banho termostático durante os experimentos, no qual mesmo sendo pequena a variação de temperatura devido a bom controle do banho, ela ainda interfere nas leituras do reômetro. Com isso, podemos então calcular o índice de comportamento do fluido e o índice de consistência que estão apresentados na Tabela 1.

Polpa	T (°C)	k (mPa.s ⁿ)	n	R ²	MRE (%)
In natura	10	3716,54	0,170	0,966	7,47
	35	1793,06	0,010	0,964	10,10
	60	1495,86	0,001	0,993	10,56
Diluída (4°Brix)	10	202,66	0,179	0,998	2,31
	35	157,16	0,080	0,998	2,93
	60	109,99	0,143	0,996	4,07

Tabela 1 - Parâmetros reológicos do modelo da lei da potência para a polpa de Juçara *in natura* e diluída a 4 (°Brix), onde k é o índice de consistência (mPa.sⁿ), n é o índice de comportamento do fluido (adimensional) e MRE é o erro médio relativo (%)

Analisando os parâmetros reológicos, podemos então dizer que a polpa de

Juçara Maranhense integral e diluída apresentou um comportamento de fluido pseudoplástico não-Newtoniano já que o índice de comportamento foi menor que 1. O mesmo comportamento pseudoplástico foi encontrado em um estudo anterior realizado com a polpa de cenoura pasteurizada (VANDRESEN et al., 2009). Ainda na Tabela 1, percebemos que o índice de comportamento do fluido não variou muito, contudo, o índice de consistência foi diminuindo com aumento da temperatura e com a diminuição da concentração de sólidos solúveis. Observamos então que o (k) é diretamente ligado a concentração de sólidos solúveis e a temperatura, onde, nota-se claramente sua dependência. Observamos então uma manutenção do comportamento pseudoplástico, já que o n não mudou significativamente da polpa *in natura* para a diluída.

Podemos perceber portanto que de modo geral, as polpas de frutas mostram um comportamento pseudoplástico. Esses fluidos apresentam uma diminuição da tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento, que depende principalmente da orientação/alinhamento das moléculas ou partículas na direção do fluxo (VRIESMANN, 2008).

3.3 Efeito da temperatura no comportamento reológico e avaliação da energia de ativação pela equação de Arrhenius

Para descrever o comportamento de escoamento da polpa de Juçara em função da temperatura utilizou-se a equação de Arrhenius, Equação 3. Linearizando a Equação 3 e aplicando a função \ln em ambos os lados da equação, obtivemos os valores experimentais de \ln (viscosidade aparente) versus temperatura (K^{-1}). Podemos assim observar as taxas de deformação constantes na Figura 2 para a polpa *in natura* e diluída. Podemos ainda observar os parâmetros obtidos nos ajustes na Tabela 2.

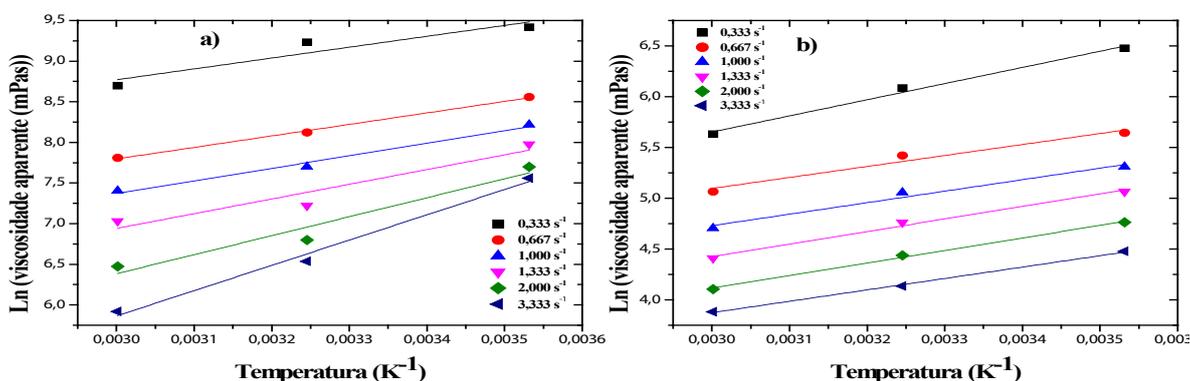


Figura 2 – Efeito da temperatura para a polpa de juçara a) *in natura* e b) diluída em diferentes taxas de deformação.

Observa-se na Tabela 2 que a energia de ativação foi em média igual a 16,095kJ/gmol ($R^2= 0,986$) para a polpa *in natura* e 9,585 kJ/gmol ($R^2= 0,970$) para a polpa diluída e estão de acordo com o encontrado na literatura para polpas de fruta.

Polpa	Taxa de deformação (s ⁻¹)	Ea/R	R ²	Ea (kJ/gmol)
In natura	0,333	1356,7	0,99	11279,6038
	0,667	1431,9	0,98	11904,8166
	1,000	1567,4	0,98	13031,3636
	1,333	1811,3	0,99	15059,1482
	2,000	3111,5	0,99	25869,011
	3,333	2336,7	0,99	19427,3238
Média		1935,91	0,986	16,095
Diluída (4°Brix)	0,333	1114,8	0,98	9268,4472
	0,667	1081,5	0,93	8991,591
	1,000	1132,1	0,95	9412,2794
	1,333	1231,0	0,98	10234,534
	2,000	1236,3	0,99	10278,5982
	3,333	1121,8	0,99	9326,6452
Média		1152,91	0,970	9,585

Tabela 2 – Parâmetros da equação de Arrhenius há diferentes taxas de deformação para a polpa de Juçara in natura e diluída

Os resultados indicam uma diminuição da energia de ativação da polpa de Juçara quando a concentração de sólidos solúveis é menor. Esse comportamento era esperado, pois quanto maior a concentração, maior será a energia mínima necessária para fazer com que o fluido escoe. Isso acontece porque em concentrações elevadas da polpa, existem quantidades de compostos como proteínas, vitaminas entre outros nutrientes que interagem entre si com maior facilidade quando comparado a polpa diluída através de cargas elétricas, o que faz com que a viscosidade do fluido aumente devido ao empacotamento das moléculas.

4 | CONCLUSÃO

Analisando os resultados obtidos a partir do estudo da polpa de Juçara, pode-se concluir que a viscosidade aparente e a energia de ativação se comportaram de forma semelhante ao encontrado na literatura para polpa de fruta.

Observa-se ainda que os dados experimentais da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação da polpa de Juçara *in natura* e diluída se ajustaram bem ao modelo da Lei da Potência, o que indicou que tanto a polpa *in natura*, quanto a diluída, apresentaram comportamento de um fluido não-newtoniano do tipo pseudoplástico, no qual, só foi possível fazer essa classificação a partir da modelagem matemática em que o índice de comportamento do fluido foi menor que 1.

Por último, observou-se que quando mais concentrada é a polpa de juçara, maior será a energia de ativação mínima para que o fluido em questão escoe. Portanto, foi possível cumprir os objetivos desse estudo quanto ao estudo reológico e dependência

da temperatura e concentração de sólidos solúveis para a polpa de Juçara.

REFERÊNCIAS

- COSTA, F. Q. Viabilidade de uso de um misturador para a análise de propriedades reológicas de produtos alimentícios. 115f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu-SP, 2007.
- GENOVESE, D.B.; LOZANO, J.E.; RAO, M.A. The rheology of colloidal and noncolloidal food dispersions, *Journal of Food Science*, v. 72, p. 11-20, 2007.
- MORTARA, M. O.; VALERIANO, D. M. Modelagem da distribuição potencial do palmito (Euterpe edulis martius) a partir de variáveis topográficas. In: *Simpósio brasileiro de sensoriamento remoto*, 10. (SBSR)., 2001, Foz do Iguaçu, São José dos Campos: INPE, 2001.
- SILVA, F.C.; GUIMARÃES, D. H. P.; GASPARETTO, C.A. Reologia do suco de acerola: efeitos da concentração e temperatura. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 25, n.1, p.121-126, jan.-mar., 2005.
- VANDRESEN, S.; MARA, G.N. Q.; JOSE, A.R.S.; DACHAMIR, H. Temperature effect on the rheological behavior of carrot juices, *Journal of Food Engineering*, v. 92, n. 3, p.269-274, Jun. 2009.
- VIDAL, J.R.M.B.; GASPARETTO, C.A.; GRANDIN, A. Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v.1, n.2, p.69-76, 2000.
- VRIESMANN, L. C. Extração, caracterização e aspectos reológicos de polissacarídeos da polpa dos frutos de theobroma grandiflorum. Dissertação (Mestrado em Bioquímica de alimentos) – Universidade Federal do Paraná. 2008.

OBTENÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DA POLPA DE ABACAXI ATRAVÉS DE EQUAÇÕES MATEMÁTICAS

Relyson Gabriel Medeiros de Oliveira

Instituto Federal do Rio Grande do Norte - IFRN
Caicó – Rio Grande do Norte

Williane Moraes de Souza

Instituto Federal do Rio Grande do Norte - IFRN
Caicó – Rio Grande do Norte

João Carlos Soares de Melo

Instituto Federal do Rio Grande do Norte - IFRN
Caicó – Rio Grande do Norte

Carlos Helaídio Chaves Costa

Instituto Federal do Rio Grande do Norte - IFRN
Caicó – Rio Grande do Norte

Adair Divino da Silva Badaró

Instituto Federal do Rio Grande do Norte - IFRN
Caicó – Rio Grande do Norte

RESUMO: Os modelos matemáticos para predição das propriedades termofísicas evoluíram e representam uma oportunidade significativa de melhorar a eficiência de tratamentos térmicos no processamento de alimentos, se tornaram uma alternativa viável na substituição da determinação experimental. Tendo em vista isso, foram propostas equações polinomiais para descrever o comportamento da massa específica da polpa de abacaxi em função da temperatura (10 a 50 °C) e concentração (14, 11 e 8 °Brix). A massa específica foi determinada usando picnômetros,

enquanto a concentração de sólidos solúveis (°Brix) da polpa foi realizada através de leitura direta com auxílio de um refratômetro portátil modelo RT-30ATC. Foram utilizadas equações polinomiais de dois, três e quatro termos com a massa específica da polpa de abacaxi em função da temperatura. A massa específica da polpa de abacaxi diminuiu com o aumento da temperatura e aumentou com o aumento da concentração de sólidos solúveis (°Brix). O modelo polinomial que melhor se ajustou aos dados experimentais, na concentração de 14 °Brix, foi o de quatro termos, pois seu coeficiente de determinação (R^2), em tal concentração, foi igual a 0,999. Quanto as concentrações de 11 e 8 °Brix, os modelos polinomiais que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram os modelos de três e quatro termos com coeficientes de determinações iguais a 0,966 e 0,999, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Densidade, polpa de fruta, equação polinomial.

ABSTRACT: The mathematical models for prediction of thermophysical properties have evolved and represent a significant opportunity to improve the efficiency of heat treatment in the food processing, have become a viable alternative in replacing the experimental determination. In view of this, polynomial equations have been proposed to describe the

behavior of pineapple pulp specific mass as a function of temperature (10 to 50°C) and concentration (14, 11, and 8° Brix). The specific mass was determined using pycnometers, while the concentration of soluble solids (° Brix) of the pulp was performed through direct reading with a hand-held refractometer model RT-30ATC. Polynomial equations of two, three and four terms were used with the pineapple pulp specific mass depending on the temperature. The pineapple pulp specific mass decreased with increasing temperature and increased with increasing concentration of soluble solids (° Brix). The polynomial model that best fit to experimental data, on the concentration of 14° Brix, was to four terms, because its coefficient of determination (R^2), in such a concentration, was equal to 0.999. As concentrations of 11 and 8° Brix, polynomial models that best fit to the experimental data were the three models and four terms with coefficients of determination like 0.966 and 0.999, respectively.

KEYWORDS: Density, pulp of fruit, polynomial equations.

1 | INTRODUÇÃO

O aumento no consumo e comercialização de polpa de frutas vem crescendo significativamente a cada ano já que as pessoas estão buscando produtos mais saudáveis e com maior praticidade. A polpa de frutas é amplamente usada em vários segmentos da indústria de produtos alimentícios, tais como as indústrias de sucos naturais, sorvetes, laticínios, balas, doces, geléias, etc (SILVA *et al.*, 2010).

O abacaxi é considerado um dos mais importantes frutos e seu cultivo vem se expandindo no mundo, por longo tempo tem sido a fruta não cítrica mais popular nos países tropicais e subtropicais, principalmente pelo seu atrativo sabor e aroma, contendo uma grande diversidade de vitaminas e sais minerais (FREIMAN & SABAA SRUR, 1999; MIRANDA *et al.*, 2015). Para a indústria de alimentos o suco é o produto nobre do abacaxi, tanto para consumo, quanto para fabricação de vários subprodutos (como as polpas de frutas) e para exportação (SOUSA e TORRES, 2011). No processamento das polpas de frutas ocorre a aplicação de processos térmicos que envolvam transferência de calor, como aquecimento, resfriamento e congelamento.

O conhecimento das propriedades termofísicas, como massa específica, calor específico, condutividade e difusividade térmica, se torna, então, fundamental para o dimensionamento dos equipamentos utilizados nos processos que envolvam transferência de calor, a fim de estimar o tempo de processamento e a quantidade de energia envolvida durante os processos térmicos (PEREIRA, 2013).

Como a composição dos materiais biológicos é heterogênea, a modelagem e otimização dos processos, dependem de parâmetros que podem variar durante o processo como, o teor de umidade, estrutura do produto e faixa de temperatura utilizada (MATTOS e MEDEIROS, 2008).

Os modelos matemáticos para predição das propriedades termofísicas representam uma alternativa viável na substituição da determinação experimental

dessa propriedades, o qual pode ser muito dispendioso (EGEA et al., 2015).

Dessa forma, objetiva-se neste trabalho determinar experimentalmente a massa específica da polpa de abacaxi em diferentes temperaturas e concentrações (°Brix) e estabelecer uma correlação matemática entre esses parâmetros.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

As frutas foram adquiridas no comércio e, posteriormente, foram lavadas em água corrente e depois imersas em uma solução de hipoclorito de sódio a 50 ppm, durante 15 minutos; em seguida, foram enxaguadas e despulpadas utilizando um multiprocessador. Posteriormente, as polpas foram envasadas e armazenadas em um refrigerador.

As análises da massa específica das polpas de frutas foram realizadas em triplicata, nas temperaturas de 10, 20, 30 40 e 50°C e nas concentrações de 14, 11 e 8 °Brix. Foram usados picnômetros previamente calibrados com água destilada em cada temperatura do experimento e a pesados em balança analítica com precisão de 0,0001 g. Os cálculos da massa específicas foram de acordo com a Equação 1 descrita abaixo.

$$\rho = m/v \quad (1)$$

onde:

ρ – é massa específica (kg/m³)

m- é massa (kg)

v- é volume (m³)

As temperaturas das amostras foram controladas através do banho termostato e por meio dos termômetros presentes nos próprios picnômetros. A concentração de sólidos solúveis totais da polpa foi realizada através de leitura direta com auxílio de um refratômetro portátil modelo RT-30ATC, com escala de 0 a 32 °Brix, devidamente calibrado e ajustado a 20°C com água destilada, e os resultados expressos em °Brix. Quanto a modelagem matemática da massa específica da polpa, foram utilizados os modelos polinomiais genéricos (2 e 3), polinomiais linear (4) e com três termos (5), descritos abaixo.

$$\rho = a+bT \quad (2)$$

$$\rho = a+bT+cT^2 \quad (3)$$

$$\rho = a+bT+dT^2+eT^3 \quad (4)$$

onde: T – Temperatura (°C); a, b, c e d – constantes

Em referência ao ajuste dos modelos, o mesmo foi realizado pelo método Quasi-

Newton por meio de análises de regressão não linear. O grau de ajuste de cada modelo foi considerado pela magnitude do coeficiente de determinação (R^2).

3 | RESULTADO E DISCUSSÕES

Tem-se na Figura 1 o comportamento da massa específica da polpa de abacaxi em relação as temperaturas de (10 a 50 °C) e nas concentrações de (14, 11, 8 °Brix). Observa-se que a massa específica da polpa de abacaxi diminui em função do aumento da temperatura. Nota-se, também, que a massa específica da polpa de abacaxi aumentou de acordo com o aumento da concentração. Guedes, *et al.*, (2010) analisando o comportamento da polpa de melancia em diferentes concentrações (8, 17, 26 e 35 °Brix) e temperaturas (10 a 60 °C) também observaram que a massa específica da polpa de melancia diminui com o aumento da temperatura e aumentou com o aumento da concentração.

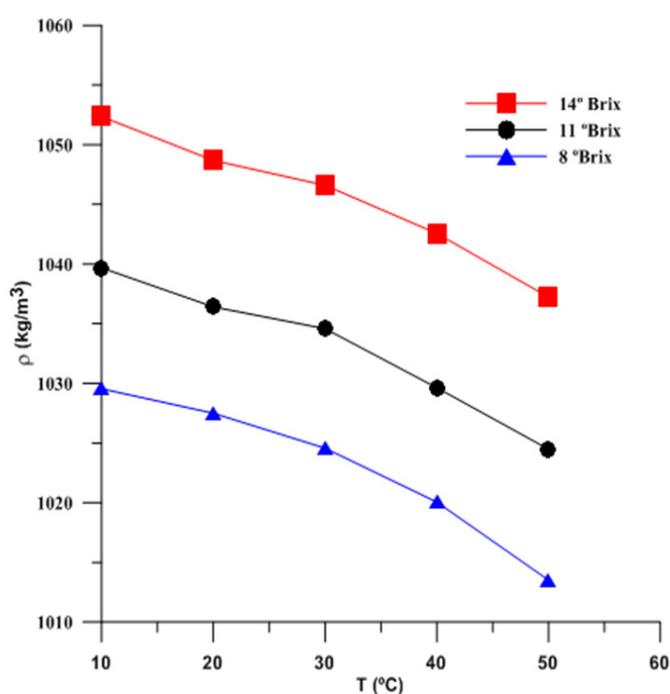


Figura 1- Massa específica da polpa de abacaxi em diferentes concentrações.

A diminuição da densidade com o aumento da temperatura está relacionada ao fenômeno de expansão do volume ao qual as moléculas de um início de fluido para vibrar a altas velocidades devido à energia fornecida ao sistema, aumentando a distância entre elas, ou ainda, a massa específica diminui com o aumento da temperatura devido à expansão a nível molecular da polpa (MERCALI, *et al.*, 2011; CHIN, *et al.*, 2008). Segundo Chin, *et al.*, (2008) o aumento da massa específica com relação aos sólidos solúveis totais é devido a remoção de água deixando constituintes (proteínas, carboidratos e sólidos solúveis totais) da polpa mais concentrado.

Nas Tabelas 1, 2 e 3 encontram-se três modelos de equações polinomiais que foram utilizadas para descrever o efeito da temperatura na massa específica da polpa de abacaxi e seus respectivos coeficientes de determinações nas concentrações de 14, 11 e 8 °Brix.

Equação	a	b	d	e	R ²
$r=a+bT$	1056,3997	-0,3637			0,989
$r=a+bT+dT^2$	1053,7578	-0,1372	-0,0037		0,996
$r=a+bT+dT^2+eT^3$	1057,7861	-0,7031	0,0178	-0,0002	0,999

Tabela 1 – Equações propostas para o cálculo da massa específica da polpa do abacaxi com 14 °Brix em função da temperatura

ρ - Massa específica (kg/m³); T – Temperatura (°C); a, b, c e d – constantes

Equação	a	b	d	e	R ²
$r=a+bT$	1044,1109	-0,3717			0,984
$r=a+bT+dT^2$	1040,6655	-0,0764	-0,0049		0,996
$r=a+bT+dT^2+eT^3$	1040,6655	3,7340	-0,0049	-1,2701	0,996

Tabela 2 – Equações propostas para o cálculo da massa específica da polpa de abacaxi com 11 °Brix em função da temperatura.

ρ - Massa específica (kg/m³); T – Temperatura (°C); a, b, c e d – constantes

Equação	a	b	d	e	R ²
$r=a+bT$	1034,8949	-0,3953			0,975
$r=a+bT+dT^2$	1029,6037	0,0582	-0,0075		0,999
$r=a+bT+dT^2+eT^3$	1029,6037	3,7481	-0,0075	-1,2299	0,999

Tabela 3 – Equações propostas para o cálculo da massa específica da polpa do abacaxi com 8 °Brix em função da temperatura

ρ - Massa específica (kg/m³); T – Temperatura (°C); a, b, c e d – constantes

Nota-se que, na concentração de 14 °Brix, o modelo polinomial que melhor se ajustou aos dados experimentais, foi o modelo de quatro termos com coeficiente de determinação (R²) igual a 0,999. Observa-se ainda que os modelos polinomiais que melhor se ajustaram aos dados experimentais, nas concentrações de 11 e 8 °Brix, foram os de três termos e de quatro termos que tiveram, respectivamente, coeficientes de determinação iguais a 0,996 e 0,999. Alves et al., (2016) estudando o efeito da temperatura em relação a massa específica do suco de laranja, também propuseram modelos polinomiais para prever os valores da massa específica do suco de laranja, e observaram que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo polinomial com três termos.

Alves et al., (2017) estudando o efeito da temperatura em relação a massa

específica da polpa de goiaba, também propuseram modelos polinomiais para prever os valores da massa específica da polpa de goiaba, e observaram que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo polinomial com quatro termos que teve coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9979. Araújo et al., (2002) estudando o comportamento da massa específica da polpa de cupuaçu na concentração de 9 °Brix e nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50 °C, observaram que o modelo polinomial que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de quatro termos com o coeficiente de determinação igual a 0,999.

Verifica-se ainda nas Tabelas 1, 2 e 3 que os modelos polinomiais de dois termos que também apresentaram valores de coeficientes de determinações (R^2) satisfatórios, sendo eles superiores a 0,975 em todas as concentrações. Lima et al., (2003) estudando a massa específica da polpa de umbu nas concentrações de 10, 20 e 30 °Brix e nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C, propuseram equações de dois termos e todas as temperaturas obtiveram coeficiente de determinação $< 0,966$.

4 | CONCLUSÃO

A massa específica da polpa de abacaxi tendeu a diminuir com o aumento da temperatura e aumentar com o aumento da concentração de sólidos solúveis (°Brix). O modelo polinomial que melhor se ajustou aos dados experimentais, na concentração de 14 °Brix, foi o de quatro termos, pois seu coeficiente de determinação (R^2), nesta concentração, foi igual a 0,999. Quanto as concentrações de 11 e 8 °Brix, os modelos polinomiais que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram os modelos de três e quatro termos com coeficientes de determinações iguais a 0,966 e 0,999, respectivamente. Em relação ao modelo polinomial de dois termos, verificou-se que, em todas as três concentrações (14, 11 e 8 °Brix), apesar de não ter o melhor coeficiente de determinação em nenhum dos casos, o modelo apresentou um bom ajuste em todas as concentrações com o coeficiente de determinação (R^2) $> 0,957$ em todos os casos.

REFERÊNCIAS

ALVES, M.N.M.; SANTOS, D.A.; MELO, J.C.S.; COSTA, C.H.C.; FEITOSA, R.M. **Efeito da temperatura na massa específica do suco da laranja**. CBQ 56° Congresso Brasileiro De Química, Belém/PA de 07/10 a 11/10 de 2016. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2016/trabalhos/10/9153-17673.html> Acesso em: 10 de março 2017.

ALVES, M.N.M.; SANTOS, D.A.; MELO, J.C.S.; COSTA, C.H.C.; BADARÓ, A.D.S. **Avaliação de modelos polinomiais para estimar a massa específica da polpa de goiaba**. CBQ 57° Congresso Brasileiro De Química, Gramado/RS de 23/10 a 27/10 de 2017. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/10/10493-17673.html> Acesso em: 11 de MARÇO 2018.

ARAÚJO, J. L.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. **Massa específica de polpa de cupuaçu (theobroma grandiflorum schum.) sob diferentes temperaturas**. Revista Brasileira de Produtos

Agroindustriais. v.4, n.2, p.127-134, 2002.

CHIN, NYUK L.; CHAN, SUIT M.; YUSOF, YUS ANIZA; CHUAH, TEONG GUAN; AND TALIB, ROSNITA A. (2008) **Prediction of Physicochemical Properties of Pummelo Juice Concentrates as a Function of Temperature and Concentration**. International Journal of Food Engineering: Vol. 4: Iss. 7, Article 6.

EGEA, M. B.; REIS, M. H. M.; DANESI, E. D. G. **Aplicação de modelos matemáticos preditivos para o cálculo das propriedades termofísicas do palmito pupunha**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais. v.17, n.2, p.179-187, 2015.

FREIMAN, LENICE O. SABAA SRUR, A. U. O. **Determinação de proteína total e escore de aminoácidos de bromelinas extraídas dos resíduos do abacaxizeiro** (Ananas comosus, (L.) Merrill). Ciência e Tecnologia de Alimentos. v.19, n.2, p.170-1733, 1999.

GUEDES, D. B.; RAMOS, A. M.; DINIZ, M. D. M. S. **Efeito da temperatura e da concentração nas propriedades físicas da polpa de melancia**. Brazilian Journal of Food Technology. v. 13, n. 4, p. 279-285, 2010.

LIMA, I. J. E.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. **Propriedades termofísicas da polpa de umbu**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais. vol. especial, n.1, p.31-42, 2003.

MATTOS, J. S.; MEDEROS, B. J. T. **Densidade de polpas de frutas tropicais: banco de dados e determinação experimental**. A Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas. v.2, n.2, p. 109-118, 2008.

MERCALI, G. D.; SARKIS, J. R.; JAESCHKE, D. P.; TESSARO, I. C.; MARCZAK, L. D. F. **Physical properties of acerola and blueberry pulps**. International Journal of Food Engineering. v.106, p. 283-289, 2011.

MIRANDA, D. S. A.; PESSOA, T.; FIGUEIREDO, R. M. F.; GURJÃO, F. F.; PINHEIRO, R. M. M.; MARTINS, A. G. L. A. **Elaboração e caracterização de néctar de abacaxi pérola adoçado com glucose de milho**. Ciência e Agrotecnologia. v. 36, n. 1, p. 82-87, dez. 2015.

PEREIRA, C. G. **Propriedades termofísicas e comportamento reológico de polpa de acerola em diferentes concentrações e temperaturas**. 2013, 135 f. Dissertação (mestrado em Ciência dos Alimentos), Universidade Federal de Lavras, Lavras.

SILVA, M. A. C.; SILVA, Z. E.; OLIVEIRA, E. P.; OLIVEIRA, A. S. S.; SILVA, C. K. F. **Determinação de propriedades termofísicas da polpa de acerola: aplicação do método flash**. In: VI Congresso Nacional de Engenharia mecânica, 4, Campina Grande, 2010. Anais. Campina Grande: Universidad Federal de Campina Grande, p.1-7.

SOUSA, O. P.; TORRES, J. L. R. **Caracterização física e química do abacaxi sob densidades de plantio e laminas de irrigação no Triângulo Mineiro**. Magistra, v. 23, n. 4, p. 175-185, 2011.

CINÉTICA DE SECAGEM E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA POLPA DO FRUTO DE *Eugenia patrisii* Vahl. (MYRTACEAE)

Erick Monteiro de Sousa

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química.
Belém – Pará.

Tainá Oliveira dos Anjos

Museu Paraense Emílio Goeldi, Coordenação de Botânica.
Belém – Pará.

Lidiane Diniz do Nascimento

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia. Museu Paraense Emílio Goeldi, Coordenação de Botânica.
Belém – Pará.

Eloisa Helena de Aguiar Andrade

Museu Paraense Emílio Goeldi, Coordenação de Botânica. Universidade Federal do Pará, Programa de Pós Graduação em Química.
Belém – Pará.

Cristiane Maria Leal Costa

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.
Belém – Pará.

Lênio José Guerreiro de Faria

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.
Belém – Pará.

RESUMO: A polpa dos frutos de *Eugenia patrisii* (Myrtaceae), foi submetida ao processo

de secagem em leito fixo à 40, 60 e 80°C durante 430 min com o objetivo de avaliar a influência do processo na composição química dos voláteis. Os dados experimentais das curvas de cinética de secagem foram ajustados aos modelos de Henderson e Pabis, Page e Midilli. O concentrado volátil da polpa após a secagem, foi extraído por Destilação-Extração-Simultânea, utilizando *n*-pentano como solvente e a composição química foi analisada através de CG/EM em sistema Shimadzu QP-2010 Plus. O modelo de Midilli foi o mais adequado para o ajuste das curvas de cinética de secagem descritas neste trabalho. A temperatura de secagem influenciou a composição química dos concentrados voláteis obtidos, destacando o teor do componente majoritário 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de metila que variou entre 14,18% (in natura) e 0,78% (seco a 80°C).

PALAVRAS-CHAVE: compostos voláteis, secagem em leito fixo, composição química.

ABSTRACT: The pulp of the fruits of *Eugenia patrisii* (Myrtaceae), was submitted to the drying process in a fixed bed at 40, 60 and 80°C for 430 min with the aim of evaluating the influence of the process in the chemical composition of the volatiles. The experimental data of the drying kinetics curves were adjusted to the Henderson and Pabis, Page and Midilli models. The volatile concentrate of the pulp

after drying, was extracted by simultaneous distillation-extraction-, using *n*-pentane as solvent and the chemical composition was analyzed by GC/MS in Shimadzu QP-2010 Plus System. The Midilli model was the most suitable for adjusting the drying kinetics curves described in this work. The drying temperature influenced the chemical composition of the volatile concentrates obtained, highlighting the content of the major component methyl 2-hydroxy-4-methyl-pentanoate, which ranged from 14.18% (fresh) to 0.78% (dry at 80 °C).

KEYWORDS: volatile compounds, drying in a fixed bed, chemical composition.

1 | INTRODUÇÃO

A secagem de frutas tem por objetivo reduzir o teor de água livre presente no alimento, para que ocorra a inibição de reações químicas e enzimáticas assim como a inibição do crescimento de microrganismos responsáveis pela sua deterioração (Celestino, 2010).

A espécie *Eugenia patrisii* (Myrtaceae), conhecida popularmente como ubaia, é caracterizada por árvores de grande e pequeno porte, com predominância na Amazônia. Os frutos são bagas normalmente pouco carnosas, adocicados ou cítricos, geralmente travosos, tendo potencial comestível (Souza, et al. 1999), sendo muito apreciada para uso em sucos, sorvetes, geleias, doces e consumo ao natural (Junqueira, 2017).

Diante do potencial desta espécie, e em vista de que informações a respeito da composição química dos seus voláteis ainda são escassas, o presente trabalho avalia a influência de diferentes temperaturas de secagem (40, 60 e 80°C) na composição aromática da polpa do fruto de *E. patrisii*.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta e Secagem dos Frutos

Frutos de *E. patrisii* (Figura 1) foram coletados no Campus de Pesquisa do Museu Paraense Emílio Goeldi (Belém/PA), higienizados e mantidos em ambiente refrigerado a 6°C. As cinéticas de secagem foram realizadas à 40, 60 e 80°C em estufa com convecção forçada da marca Solab (modelo SL-102). Durante os experimentos, a sala manteve-se a uma temperatura equivalente à $22 \pm 2,08^\circ\text{C}$ e umidade relativa igual a $42,1 \pm 0,49\%$.



Figura 1 – Frutos maduros de *Eugenia patrisii*.

Para cada corrida experimental, utilizou-se uma amostra de 140 g da polpa dos frutos, a qual foi distribuída uniformemente em bandejas de alumínio retangulares (33,5 cm x 23 cm x 4 cm), formando uma camada de aproximadamente 1 cm de espessura. O tempo total de secagem foi equivalente a 430 min e todos os experimentos foram realizados em duplicata. A massa de sólido seco foi quantificada conforme proposto pela AOAC (1997).

As curvas de cinética foram construídas plotando-se os valores da razão de umidade (X_r) em função do tempo de secagem. Os dados obtidos foram ajustados à modelos empíricos (Tabela 1) através de uma estimativa não linear, utilizando o método Quasi - Newton, com o auxílio do software Statistica®12. A escolha do modelo que melhor representou os dados experimentais foi realizada por meio do coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (e) e distribuição de resíduos (R^*) tendencioso (T) ou aleatório (A).

Designação (ano)	Modelo	Referência
Henderson e Pabis (1961)	$X_r = a.exp(-k.t)$	Alexandre (2005)
Page (1949)	$X_r = exp(-k.t^n)$	Alexandre (2005)
Midilli et al. (2002)	$X_r = a.exp(-k.t^n) + b.t$	Martins, et al. (2016)

Tabela 1- Modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem.

2.2 Obtenção do Concentrado Volátil e da Composição Química

Para avaliar a influência da temperatura de secagem na composição dos voláteis da polpa do fruto de *E. patrisii*, ao final de cada cinética de secagem foi retirada uma alíquota de 20 g, a qual foi submetida ao procedimento de Destilação-Extração-Simultânea (Figura 2), usando um extrator tipo Nickerson & Likens da Chrompack, e *n*-pentano (4mL) como solvente, durante 2 horas. Para fins comparativos, esse procedimento também foi realizado com a polpa fresca.

A composição química foi analisada através de CG/EM em sistema Shimadzu QP-2010 Plus com coluna capilar DB-5MS (30m x 0,25mm; 0,25 μ m de espessura do filme). Hélio foi o gás de arraste utilizado, com fluxo de 1,2 mL/min. A injeção da

amostra foi realizada sem divisão de fluxo. A temperatura do injetor e da interface foi de 250°C. O programa de temperatura do forno foi de 60-250°C, utilizando-se uma rampa de 3°C/min. O espectrômetro de massas foi por impacto eletrônico a 70 ev e a temperatura da fonte de íons 220°C. Os constituintes foram identificados através da comparação com seus espectros de massas e índices de retenção (IR), com os existentes na biblioteca do sistema (NIST-11, FFNSC-2) e na literatura (ADAMS, 2007).



Figura 2 – Sistema utilizado durante o procedimento de Destilação-Extração-Simultânea.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química dos concentrados voláteis da polpa do fruto seco é mostrada na Tabela 3, na qual são descritos os constituintes químicos majoritários ($\geq 5\%$) identificados, com seus respectivos índices de retenção (IR). Verifica-se que 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de metila foi o constituinte em maior teor na polpa do fruto in natura (14,18%), e teve seu percentual reduzido com a elevação da temperatura de secagem. Comportamento semelhante ocorreu com o constituinte sorbato de etila que teve seu teor reduzido de 9,37% a 0,29% em decorrência do aumento da temperatura. Espatuleno e Muurolo-4,10(14)-dien-1- β -ol apresentaram aumento nos seus percentuais em função da elevação da temperatura até 60°C, e depois diminuíram seus teores quando a polpa foi seca a 80°C.

Modelos	Temperatura (°C)	Parâmetros		R ² (%)	e (%)	R*
		k	a			
Henderson e Pabis (1961)	40	0,0017	0,9964	99,99	0,26	A
	60	0,0035	1,0048	99,97	1,13	T
	80	0,0069	1,0063	99,92	5,64	T
		k	n			

Page (1949)	40	0,0019	0,9813	99,91	0,29	A		
	60	0,0035	0,9962	99,96	1,06	T		
	80	0,0065	1,0095	99,99	5,78	T		
		a	k	n	b			
Midilli et al. (2002)	40	1,0020	0,0023	0,9203	0,0002	99,99	0,13	A
	60	1,01336	0,0041	0,9812	0,0000	99,98	0,49	A
	80	0,9948	0,0047	1,0917	0,0001	99,99	0,88	A

Tabela 2- Parâmetros dos modelos aplicados às curvas de secagem da polpa do fruto de *Eugenia patrisii* em leito fixo.

IR	Constituinte	In natura	40°C	60°C	80°C
983	2-hidroxi-4-metil-pentanoato de metila	14,18	1,95	1,82	0,78
1091	Sorbato de etila	9,37	0,82	0,44	0,29
1478	Germacreno D	4,36	5,35	2,82	3,75
1556	Germacreno B	5,19	0,35	0,38	0,5
1574	Espatuleno	2,93	4,57	7,08	6,26
1626	Muurola-4,10(14)-dien-1-β -ol	4,67	6,96	9,23	5,86
1653	α-cadinol	5,64	8,28	7,26	6,68

Tabela 3- Constituintes químicos (≥5%) encontrados no concentrado volátil.

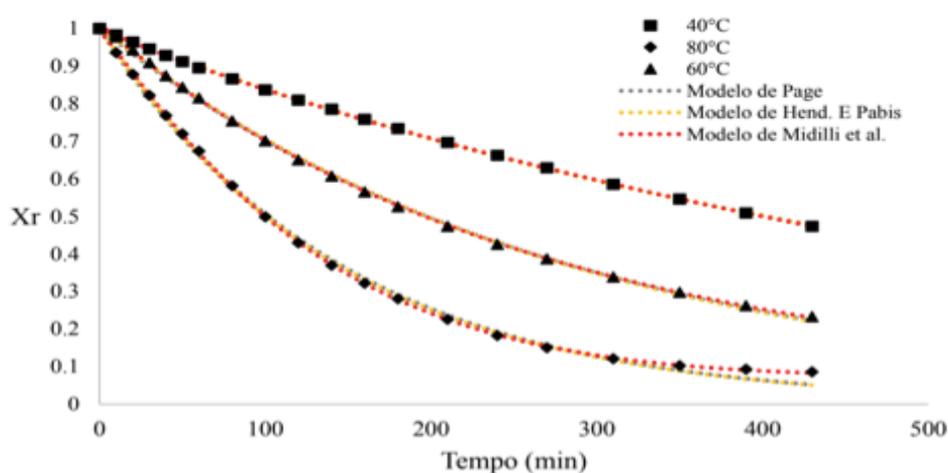


Figura 3—Curvas de secagem da polpa dos frutos de *Eugenia patrisii* em leito fixo.

4 | CONCLUSÃO

Após a realização da secagem da polpa dos frutos de *Eugenia patrisii* em secador de leito fixo, verificou-se que o modelo de Midilli et al.(2002) foi o que melhor representou os dados experimentais. A temperatura de secagem afetou a composição química dos concentrados voláteis, sobretudo do componente majoritário, o qual apresentou os maiores teores na polpa fresca e teve seus teores reduzidos a medida que a temperatura foi elevada.

REFERÊNCIAS

ADAMS, R.P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry**. Allured Publishing Corp. Carol Stream, 2007.

ALEXANDRE, H.V. **Secagem da polpa de pitanga e armazenamento do pó**. Dissertação de mestrado-Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, 2005.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 16th edition. Gaithersburg: AOAC, 1997.

CELESTINO, S.M.C. **Princípios de secagem de alimentos**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2010.

JUNQUEIRA, N.T.V. **Conheça a ubaia-rubi-da-amazônia**. Globo Rural. 2017. Disponível em: <<https://revistagloborural.globo.com/vida-na-fazenda/gr-responde/noticia/2017/06/gr-responde-conheca-ubaia-rubi-da-amazonia.html>> Acesso em: 20 de março de 2018.

MARTINS, G.M.V.; ALVES, F.M.S.; SOUSA, M.F.S.C.; NETA, A.M.A.C. **Cinética de secagem da acerola (*Malpighia emarginata* D.C) pelo método Foam-Mat**. XXI COBEQ, Fortaleza/Ce, 2016.

SOUZA, M.A.D.; KAWASAKI, M.L.; HOLST, B.K. Myrtaceae In: RIBEIRO, J.E.L.S., et al. **Flora da reserva Ducke: Guia de identificação de uma floresta de terra firme na Amazônia Central**. INPA-DFID, p. 417-436, 1999.

MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DE SECAGEM DE TOMATES TIPO CEREJA E UVA POR MODELOS SEMITEÓRICOS E EMPÍRICOS

Heitor Otacílio Nogueira Altino

Universidade Federal de São Carlos,
Departamento de Engenharia Química
São Carlos – SP

Renata Nepomuceno da Cunha

Centro Universitário de Patos de Minas,
Departamento de Engenharia Química
Patos de Minas – MG

RESUMO: Os tomates tipo cereja e uva apresentam grande potencial para a produção de tomate seco. A projeção e otimização de equipamentos de secagem desses tomates dependem de modelos que possam descrever a cinética de secagem do processo. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi realizar a modelagem matemática da cinética de secagem convectiva de tomates tipo cereja e uva. Para tal propósito, os principais modelos semiteóricos e empíricos descritos na literatura foram ajustados a dados experimentais reportados para as temperaturas de ar de secagem de 60°C, 70°C e 80°C. A seleção do melhor modelo foi realizada com base em parâmetros estatísticos de qualidade do ajuste. Os resultados obtidos mostraram que todos os modelos avaliados foram relativamente bem ajustados aos dados, entretanto o modelo de Midilli apresentou os melhores ajustes para ambos os tipos de tomate e em todas as temperaturas de secagem.

Através de regressão linear das constantes do modelo de Midilli com a temperatura, modificou-se tal modelo de modo a incluir a influência da temperatura na cinética de secagem. Concluiu-se que foi possível realizar a modelagem matemática da cinética de secagem de tomates tipo cereja e uva.

PALAVRAS-CHAVE: Cinética de secagem, Tomates cereja, Tomate uva, Modelos semiteóricos e empíricos.

ABSTRACT: The cherry and grape tomatoes have great potential for production of dried tomatoes. The projection and optimization of drying equipment for these tomatoes depend on models that can describe the drying kinetics of the process. Thus, the main objective of this paper was to perform the mathematical modeling of the convective drying kinetics of cherry and grape tomatoes. For this purpose, the main semitheoretical and empirical models described in the literature were fitted to experimental data reported for the drying air temperatures of 60°C, 70°C and 80°C. The selection of the best model was performed based on statistical parameters of fit quality. The results obtained showed that all models evaluated were relatively well fitted to the data, however the Midilli model presented the best fits for both types of tomato and at all drying temperatures. By linear regression of constants of the Midilli model with temperature,

such model was modified to include the influence of temperature on drying kinetics. It was concluded that it was possible to perform the mathematical modeling of drying kinetics of cherry and grape tomatoes.

KEYWORDS: Drying kinetics, Cherry tomato, Grape tomato, Semitheoretical and Empirical Models.

1 | INTRODUÇÃO

O tomate é um dos alimentos nacionais mais importantes na economia, uma vez que, o mesmo embasa a produção de diversos produtos, como polpa, extrato, pasta e o tomate seco. No cenário mundial, o Brasil se apresenta como um dos maiores produtores, ao lado de Estados Unidos, Itália, Turquia, Espanha, Egito e México (SANJINEZ-ARGANDOÑA *et al.*, 2011). Conforme o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2015), o Brasil possui uma área plantada de 55.016 ha e uma produção de 3.467.990 toneladas. Nesse cenário, Goiás, Minas Gerais e São Paulo são os três principais estados produtores, contribuindo com mais de 50% da produção total.

Apesar da elevada produção, as perdas variam entre 20 e 50% devido à safra, variedade, doenças, clima, sistema de colheita, processamento, manuseio e comercialização (PACCO, 2008). De acordo com Camargo e Correia (2012), isso se deve ao curto período de vida útil, que se situa entre 1 a 2 semanas. Assim, novos processos de industrialização vêm sendo pesquisados, de modo a reduzir as perdas pós-colheita, destacando-se a secagem para produção de tomates secos (MATA; BRANGA; KROSS, 2003).

Tal processo visa remover a água agregada ao tomate para uma fase gasosa insaturada, por meio de vaporização térmica, apresentando as vantagens de: manutenção dos constituintes minerais, inibição da ação de micro-organismos e redução de custos de transporte e embalagem. Assim, é crescente a aplicação do tomate seco na culinária brasileira, principalmente, como ingrediente de massas, pizzas e também para consumo imediato (PACHECO, 2010; PACCO, 2008). Os tomates tipo cereja e uva apresentam grande potencial para a produção de tomate seco, devido à abundância, coloração vermelho brilhante, sabor intenso e facilidades operacionais. Além disso, devido ao pequeno tamanho, tais frutos apresentam uma rápida secagem (MAY, 2004; AZOUBEL; MURR, 2000).

Para a projeção e otimização de equipamentos utilizados na secagem de tomates é essencial a realização da modelagem matemática da cinética de secagem. Diversos modelos se encontram disponíveis na literatura para previsão da cinética de secagem, os quais podem ser basicamente divididos em teóricos, semiteóricos e empíricos. Em geral, para materiais biológicos, a cinética de secagem é controlada pela resistência interna a transferência de massa. Nesse caso, uma grande parte dos modelos teóricos é derivada do modelo difusivo (DINÇER; ZAMFIRESCU, 2015; CRANK, 1975):

$$\frac{\partial X(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{eff} \frac{\partial X(z, t)}{\partial z} \right] \quad (1)$$

Em que X é a umidade, t o tempo, D_{eff} o coeficiente de difusividade efetiva e z a coordena axial. A solução da Equação (1) irá depender dos processos de transferência de considerados como dominantes na secagem. No caso de materiais biológicos, além dos fenômenos de transferência de calor e massa envolvidos na secagem, o próprio material sofre alterações físicas e químicas, tornando complexa a obtenção e aplicação de uma solução da equação citada que considere tais fenômenos. De modo a contornar essas dificuldades surgiram os modelos semiteóricos, derivados do modelo difusivo pela aplicação de simplificações, e os modelos empíricos, baseados em dados experimentais (DINÇER; ZAMFIRESCU, 2015).

No âmbito acadêmico, os trabalhos de Orlandin, Fontana e Sandri (2010), May (2004), Lourenço *et al.* (2013), Bennamoun *et al.* (2015) e Altino *et al.* (2018) estudaram o processo de secagem de tomates tipo cereja e uva. Contudo, uma modelagem apropriada da cinética secagem ainda se faz necessária. Deste modo, o objetivo principal deste trabalho foi realizar a modelagem matemática da cinética de secagem de tomates tipo cereja e uva. Para tal propósito, os principais modelos semiteóricos e empíricos reportados na literatura foram ajustados aos dados de cinética de secagem convectiva de ambos os tipos de tomate, em três diferentes temperaturas de ar de secagem.

2 | PROCESSO DE SECAGEM DE TOMATES

O correto entendimento e modelagem do processo de secagem de tomates necessita de uma base teórica consistente. Dessa forma, buscou-se abordar os conhecimentos necessários por meio de uma breve revisão teórica, a qual será apresentada nessa seção.

2.1 Generalidades sobre os tomates

2.1.1 Tomate

Taxonomicamente, o tomateiro é da classe Dicotiledônea, ordem Tibiflorae, família Solanaceae, gênero *Lycopersicon*, apresentando dois subgêneros: *Eriopersicon* e *Eulycopersicon* (ALVARENGA, 2004). O centro de origem do tomateiro está localizado na região andina, desde o Equador, atravessando a Colômbia, Peru, Bolívia, até ao norte do Chile. Esta área é marcada pelo crescimento espontâneo de diversas espécies do gênero *Lycopersicon*. A introdução do tomate no Brasil foi realizada no século XIX

pelos imigrantes europeus, sendo que a difusão e o consumo só se iniciaram por volta de 1930 (ALVARENGA, 2004).

O tomateiro é uma planta perene, de porte arbustivo e cultivo anual. Podendo desenvolver-se de forma rasteira, semiereta ou ereta, alcançando até 10 m em um ano. Prefere-se ambientes quentes, 21-28°C, de dia, e 15-20°C a noite, com boa iluminação e drenagem. As flores são hermafroditas e se agrupam em cachos, que geralmente, são autopolinizáveis. Os frutos são bagas carnosas, com aspectos variados. Contudo, a coloração vermelha é presente na maioria dos mesmos, sendo devida ao carotenoide licopeno. O peso varia de 25 g para o tipo “cereja” até 400 g para o tipo “salada”. O número de lóculos altera de 2 até 10, caracterizando cultivares biloculares e pluriloculares. As sementes são pilosas, diminutas e envoltas por mucilagem (FILGUEIRA, 2003).

2.1.2 Tomate tipo cereja

O tomate do tipo cereja (*Lycopersicon esculentum* var. *cerasiforme*) se trata de um grupo de cultivares para mesa, principalmente como salada, podendo ser consumido também como fruta ou aperitivo (FILGUEIRA, 2008 *apud* ORLANDIN; FONTANA; SANDRI, 2010). Esse tipo foi introduzido no Brasil na década de 90, sendo caracterizado pelo pequeno tamanho (15-25 g), bilocularidade, coloração vermelha intensa e excelente sabor (FILGUEIRA, 2003).

O tomateiro apresenta crescimento intermediário, tanto em campos quanto em estufa. Todas as cultivares são híbridas, como por exemplo a “*Sweet Million*” pode produzir até 40 frutos por cacho. Alguns outros exemplos de cultivares são dados na Tabela 1 (FILGUEIRA, 2003).

Cultivar	Resistência	Tipo	Peso (g)
Red Sugar	F ₂ , V, ToMV, N	Vermelho-redondo	20
Sindy	F ₂ , V, ToMV, N	Vermelho-redondo	15-20
Sweet Gold	F ₁ , Sm, ToMV	Amarelo	15-25
Sweet Million	F ₁ , Sm, ToMV	Vermelho-redondo	15-25
Pori	F ₁ , ToMV	Vermelho-redondo	15-25

Tabela 1 – Cultivares e/ou híbridos do tomate tipo cereja.

F₁: *Fusarium* (raça 1); F₂: *Fusarium* (raça 2); V: *Verticillium*; ToMV: Mosaico-vírus do tomateiro; N: Nematóide.
Fonte: Alvarenga (2004).

2.1.3 Tomate tipo uva

Os tomates do tipo uva (*Lycopersicon esculentum* Mill.) são caracterizados pela facilidade de consumo, profundidade da cor vermelha e o sabor intenso. Os mesmos são coletados no estágio de vermelho completo, sendo que a variedade “Santa” é a

principal, devido ao conjunto concentrado de frutos adaptados a baixas temperaturas. Em áreas quentes, é necessário promover cuidados especiais durante o crescimento, o que acaba por aumentar o custo de produção, e desinteressar os produtores (BOE *et al.*, 1980 *apud* SIMONNE *et al.*, 2005).

Características desejáveis para esse tipo de tomate são: hábitos compactos, alto rendimento, tamanho e formato próximos ao de uma uva, uniformidade, sabor semelhante ao “Santa” e resistência a fissuras e doenças. Outras variedades comumente encontradas são “Jellybean”, “Ruby”, “Tami G” e “Red Grape”. A produção fica na faixa de 10 a 20 kg por planta (MOLINAR; YANG, 2003 *apud* SIMONNE *et al.*, 2005).

2.2 Cinética de secagem

Secagem é o processo de evaporação de um solvente, geralmente a água, de um sólido ou semi-sólido para uma fase insaturada, geralmente o ar, por meio de transferência simultânea de calor e massa (MUJUMDAR, 2014). No caso específico de alimentos, essa operação visa à redução do conteúdo de água, acarretando uma diminuição tanto da atividade biológica quanto das alterações físico-químicas decorrentes do armazenamento (RESENDE *et al.*, 2008).

Para este fim, pode-se empregar dois tipos de secagem, natural e artificial. Esse primeiro tipo é realizado por meio da ação dos raios solares ou vento, sendo aplicada em frutas, hortaliças e carnes. O segundo tipo foi desenvolvido em 1795 por Maason e Challet, utilizando um quarto de secagem provido de água quente. Desde então, vários outros métodos foram desenvolvidos, sendo categorizados conforme o princípio de funcionamento: por aquecimento, por calor de fonte radiante de micro-ondas ou elétrica, por contato de superfície quente e por congelamento seguido de sublimação e aplicação de calor sob baixa pressão (EVANGELISTA, 2001).

Tais métodos são realizados através de vários tipos de secadores, destacando-se: secadores adiabáticos, secadores de túnel, fornos secadores, secadores atômicos e secadores de cabine. Ressaltando que este último é largamente utilizado na secagem de frutas e hortaliças, operando de forma descontínua por meio de uma câmara que recebe, em bandejas, os produtos a desidratar. Seu princípio de funcionamento é baseado na transferência de massa da água contida no alimento para o ar seco, aquecido por resistências elétricas, e movimentado por ventiladores dentro da câmara (EVANGELISTA, 2001).

Como em outros processos de transferência de massa, a secagem de um material deve ser apropriada do ponto de vista da relação de equilíbrio e da velocidade de secagem. Tais parâmetros estão intimamente envolvidos nos cálculos de projeção de equipamentos, sendo influenciados pelas condições operacionais e características do próprio material, tornando complexa a previsão teórica do comportamento do processo. Faz-se necessária então, a realização de experimentos prévios de modo a se obter um

perfil de comportamento do sistema (GEANKOPLIS, 1993).

Em geral, tais experimentos fornecem dados de massa total do sólido úmido W em diferentes instantes de tempo t , durante o período de secagem, possibilitando calcular a umidade total X_t por meio da Equação (2), e a umidade livre X aplicando a Equação (3). Vale lembrar que X_t representa toda a umidade contida na amostra e X indica o conteúdo de água que pode ser removido pela secagem (GEANKOPLIS, 1993).

$$X_t = \frac{W - W_s}{W_s} \quad (2)$$

$$X = X_t - X^* \quad (3)$$

$$R = -\frac{L_s}{A} \frac{dX}{dt} \quad (4)$$

Em que:

W : massa total do sólido (g)

W_s : massa de sólido seco a 105°C (g)

X : umidade livre (g água.g⁻¹ sólido seco)

X^* : umidade de equilíbrio (g água.g⁻¹ sólido seco)

t : tempo (min)

R : taxa de secagem (g.min⁻¹.m⁻²)

L_s : massa de sólido seco no tempo t (g)

A : área superficial do material exposta a secagem (m²)

Assim, os dados de umidade livre por tempo (Figura 1 (a)) fornecem as variações infinitesimais de X com t , que ao serem utilizadas em conjunto com a Equação (4), podem gerar os dados de taxa de secagem R por umidade livre (Figura 1 (b)) (GEANKOPLIS, 1993).

Conforme Foust *et al.* (2012), o segmento AB indicado na Figura 1 descreve o período transiente no qual a amostra entra em contato com o meio secante, ajustando a temperatura do sólido até alcançar o equilíbrio térmico com o ar de secagem, dando início ao período de taxa de secagem constante. Neste período, representado pelo segmento BC , toda a superfície do sólido exposta está saturada com água, levando a uma secagem com características de evaporação de uma dada quantidade de líquido, não havendo qualquer influência do sólido. Com o decorrer do regime, a temperatura superficial atinge a temperatura de bulbo úmido, a partir da qual o líquido retirado da superfície é repostado pelo líquido do interior do sólido.

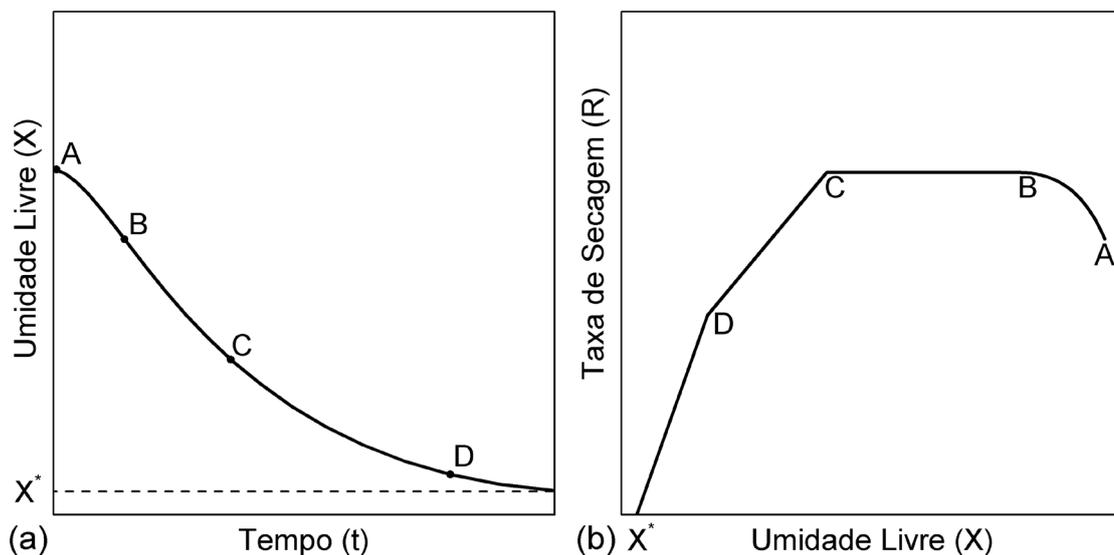


Figura 1 – Curvas de umidade em função do tempo (a) e taxa de secagem em função da umidade (b).

Fonte: Acervo Pessoal (2019).

É interessante notar que sólidos orgânicos amorfos, fibrosos ou gelatinosos, como o tomate, apresentam pequenos períodos de taxa constante. Tal fato indica que a velocidade do processo é controlada pela lenta difusão do líquido através da estrutura do sólido, o qual retém a umidade como parte integral de sua estrutura (FOUST *et al.*, 2012).

Ao final do período de taxa constante, atinge-se o ponto *C*, o qual é chamado de ponto de umidade crítica. Onde a umidade do sólido é mínima para suprir, de modo integral, a totalidade da superfície. Em seguida, ocorre um período delimitado por *CD*, denominado “primeiro período de taxa decrescente”. Nesse período, a superfície sólida fica gradativamente menos rica em líquido, uma vez que, a velocidade difusional do líquido interior é menor do que a velocidade de transferência de massa da superfície para a fase gasosa (FOUST *et al.*, 2012).

No ponto *D*, não se pode encontrar qualquer área significativamente saturada com líquido. O vapor interior retido no sólido difunde-se para a superfície e segue para as correntes gasosas. Prosseguindo-se além de *D*, observa-se que toda a evaporação ocorre a partir das partes interiores do sólido. De maneira que, com a diminuição contínua do teor de umidade, a distância a ser vencida pela difusão do calor e da massa aumenta até o teor de umidade de equilíbrio (FOUST *et al.*, 2012).

2.3 Modelos semiteóricos e empíricos de cinética de secagem

Os modelos semiteóricos e empíricos estão relacionados a dados experimentais obtidos a partir da secagem em camada fina, permitindo a adoção da hipótese de parâmetros concentrados. Os modelos denominados “semiteóricos” geralmente derivam do modelo difusivo por meio da aplicação de simplificações e introdução de constantes, possibilitando o ajuste de dados (DINÇER; ZAMFIRESCU, 2015).

Além dos modelos semiteóricos, existem os empíricos, os quais são baseados apenas em dados experimentais e análises dimensionais. Em geral, tais modelos são de fácil ajuste aos dados experimentais, porém apresentam limitações quanto ao sentido físico (DINÇER; ZAMFIRESCU, 2015). Os principais modelos semiteóricos e empíricos reportados na literatura para materiais biológicos podem ser observados na Tabela 2.

Designação do modelo	Modelo	Equação	Referência
Page		(5)	Karathanos e Belessiotis (1999)
Midilli		(6)	Midilli, Kucuk e Yapar (2002)
Henderson e Pabis		(7)	Akpinar, Bicer e Yildiz (2003)
Aproximação por difusão		(8)	Corrêa Filho <i>et al.</i> (2014)
Dois Termos		(9)	Faria <i>et al.</i> (2012)
Exponencial de dois termos		(10)	Corrêa Filho <i>et al.</i> (2014)
Logarítmico		(11)	Faria <i>et al.</i> (2012)
Newton		(12)	O'Callaghan, Menzies e Bailey (1971)
Verma		(13)	Corrêa Filho <i>et al.</i> (2014)
Wang e Sing		(14)	Wang <i>et al.</i> (2007)

Tabela 2 – Modelos matemáticos semiteóricos e empíricos de cinética de secagem.

Fonte: Acervo Pessoal (2019).

A razão de umidade (RU) pode ser calculada pela divisão entre a umidade livre no instante t e a umidade livre inicial:

$$RU = \frac{X_t - X^*}{X_i - X^*} \quad (15)$$

As constantes a , b , n , k , k_0 e k_1 da Tabela 2 são intrínsecas a cada modelo, podendo ser determinadas por regressão não-linear de dados de RU em função de t .

3 | ESTUDO DE CASO

3.1 Obtenção dos dados de cinética de secagem de tomates tipo cereja e uva

Os dados de cinética de secagem dos tomates tipo cereja e uva foram obtidos de Altino *et al.* (2018). Os autores realizaram a secagem de uma monocamada de

tomates utilizando um secador convectivo de cabine operando nas temperaturas de ar de 60°C, 70°C e 80°C. Mais informações relacionadas às condições operacionais de secagem podem ser encontradas no trabalho supracitado.

3.2 Metodologia de regressão não-linear

Os modelos descritos na Tabela 2 foram ajustados aos dados cinéticos experimentais de RU em função de t , descritos por Altino *et al.* (2018), por Regressão Não Linear (RNL) de modo a se obter as constantes intrínsecas. Para tal propósito, buscou-se minimizar a função objetivo (F_{obj}) descrita pela Equação (16) utilizando o método *Generalized Reduced Gradient* (GRG) pela função *solver* do *software* Microsoft Excel® 2010.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^N [y_i - f(x_i)]^2 \quad (16)$$

3.3 Análise da qualidade da regressão

De modo a avaliar as diferenças entre os dados experimentais (y_i) e estimados pelos modelos ($f(x_i)$) avaliados nesse trabalho, uma análise da qualidade da regressão se fez necessária. O coeficiente de determinação (R^2), erro quadrático médio (EQM), raiz do erro quadrático médio ($REQM$) e qui-quadrado (χ^2) foram calculados pelas Equações (17), (18), (19) e (20), respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (17)$$

$$EQM = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - f(x_i))^2}{N} \quad (18)$$

$$REQM = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(y_i - f(x_i))^2}{N}} \quad (19)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - f(x_i))^2}{f(x_i)} \quad (20)$$

3.4 Resultado do ajuste dos modelos aos dados de cinética de secagem

A Tabela 3 apresenta os resultados do ajuste dos modelos matemáticos aos dados de razão de umidade em função do tempo para os tomates tipo cereja e uva. Os valores de R^2 , EQM , $REQM$ e χ^2 variaram nas faixas de 0,9133-0,9997, -1,5536-10,8974, 0,0000-0,1446 e 0,0060-0,3803 para o tomate tipo cereja e 0,9435-0,9992, -0,1217-13,5456, 0,0001-0,1477 e 0,0095-0,3843 para o tomate tipo uva, respectivamente.

Tais resultados indicam que os modelos avaliados foram relativamente bem ajustados aos dados experimentais.

Modelos e parâmetros		Tomate cereja			Tomate uva		
		60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
Page	k (min ⁻¹)	6,21E-04	7,50E-04	9,15E-04	6,77E-04	8,03E-04	8,24E-04
	n	1,21	1,21	1,22	1,21	1,21	1,22
	R ²	0,9984	0,9989	0,9971	0,9980	0,9978	0,9964
	X ²	0,1608	0,1495	0,2656	0,1789	0,2413	0,2622
	EQM	0,0002	0,0001	0,0003	0,0002	0,0002	0,0004
	REQM	0,0134	0,0108	0,0177	0,0150	0,0158	0,0198
Midilli	α	0,99	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
	k (min ⁻¹)	5,91E-04	6,99E-04	8,46E-04	6,21E-04	7,39E-04	7,96E-04
	n	1,21	1,21	1,22	1,21	1,22	1,22
	b	-1,60E-05	-1,20E-05	-1,30E-05	-1,50E-05	-1,64E-05	-1,10E-05
	R ²	0,9994	0,9997	0,9975	0,9992	0,9987	0,9965
	X ²	-0,0361	-0,0293	1,0207	-0,0180	-0,0237	0,0154
	EQM	0,0001	0,0000	0,0214	0,0001	0,0002	0,0004
	REQM	0,0078	0,0060	0,1462	0,0095	0,0123	0,0197
Henderson e Pabis	α	1,05	1,05	1,07	1,04	1,06	1,08
	k (min ⁻¹)	2,40E-03	2,84E-03	3,48E-03	2,52E-03	3,05E-03	3,27E-03
	R ²	0,9912	0,9934	0,9885	0,9925	0,9905	0,9880
	X ²	0,4746	0,4378	0,6161	0,4964	0,5644	0,6328
	EQM	0,0010	0,0007	0,0012	0,0008	0,0011	0,0013
	REQM	0,0311	0,0268	0,0353	0,0289	0,0329	0,0367
Aproximação por difusão	α	-0,05	-0,05	-0,41	-0,54	-0,48	-0,36
	k (min ⁻¹)	2,04E+00	1,27E-03	1,19E-03	8,75E-04	1,02E-03	1,07E-03
	b	0,00	2,04	2,04	1,95	2,02	2,16
	R ²	0,9974	0,9917	0,9926	0,9981	0,9954	0,9906
	X ²	0,4825	0,4844	-0,1206	-0,1165	-0,1128	-0,1217
	EQM	0,0009	0,0009	0,0008	0,0002	0,0005	0,0010
	REQM	0,0304	0,0302	0,0282	0,0146	0,0228	0,0324
Dois Termos	α	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05
	k ₀ (min ⁻¹)	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46
	b	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
	k ₁ (min ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	R ²	0,9917	0,9935	0,9870	0,9931	0,9907	0,9877
	X ²	0,4781	0,3976	0,5550	0,4737	0,5904	0,6755
	EQM	0,0009	0,0007	0,0014	0,0008	0,0010	0,0014
	REQM	0,0302	0,0267	0,0375	0,0277	0,0324	0,0371
Exponencial de dois termos	α	1,77	1,74	1,84	1,74	1,74	1,85
	k (min ⁻¹)	3,16E-03	3,65E-03	4,64E-03	3,32E-03	3,88E-03	4,38E-03
	R ²	0,9982	0,9988	0,9973	0,9979	0,9974	0,9964
	X ²	0,1822	0,1918	0,2534	0,2182	0,2921	0,2396
	EQM	0,0002	0,0001	0,0003	0,0002	0,0003	0,0004
	REQM	0,0140	0,0115	0,0170	0,0153	0,0173	0,0187

Logarítmico	α	1,10	1,08	1,10	1,08	1,10	1,10
	k (min ⁻¹)	1,98E-03	2,47E-03	3,11E-03	2,17E-03	2,63E-03	2,95E-03
	c	-0,08	-0,05	-0,04	-0,06	-0,06	-0,04
	R ²	0,9974	0,9977	0,9928	0,9978	0,9956	0,9916
	X ²	-0,1258	-0,0397	-0,0883	-0,0230	-0,0620	-0,0410
	EQM	0,0003	0,0003	0,0008	0,0002	0,0005	0,0009
	REQM	0,0170	0,0159	0,0279	0,0157	0,0223	0,0307
Newton	k(min ⁻¹)	2,28E-03	2,69E-03	3,26E-03	2,41E-03	2,86E-03	3,03E-03
	R ²	0,9881	0,9904	0,9841	0,9899	0,9864	0,9826
	X ²	0,5844	0,5444	0,7706	0,5819	0,7033	0,8242
	EQM	0,0013	0,0010	0,0017	0,0011	0,0015	0,0019
	REQM	0,0361	0,0323	0,0415	0,0336	0,0392	0,0441
Verma	α	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,09
	k (min ⁻¹)	2,39E-03	2,85E-03	3,60E-03	2,57E-03	3,01E-03	3,30E-03
	k ₁ (min ⁻¹)	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07
	R ²	0,9918	0,9939	0,9873	0,9932	0,9909	0,9891
	X ²	0,4793	0,4262	0,5531	0,4609	0,5815	0,6085
	EQM	0,0009	0,0007	0,0014	0,0008	0,0010	0,0012
	REQM	0,0301	0,0258	0,0370	0,0276	0,0321	0,0349
Wang e Singh	α	-1,62E-03	-2,05E-03	-1,68E-03	-1,64E-03	-1,67E-03	-1,67E-03
	b	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06	1,00E-06
	R ²	0,9963	0,9768	0,9133	0,9922	0,9619	0,9435
	X ²	10,5172	-1,5536	10,8974	9,0730	9,0594	13,5456
	EQM	0,1446	0,0025	0,1034	0,1060	0,0885	0,1477
	REQM	0,3803	0,0504	0,3216	0,3256	0,2974	0,3843

Tabela 3 – Parâmetros intrínsecos e de qualidade do ajuste dos modelos semiteóricos e empíricos aos dados de cinética de secagem dos tomates tipo cereja e uva.

Fonte: Acervo pessoal (2019).

Para todas as temperaturas e para ambos os tipos de tomate, o modelo de Midilli apresentou os maiores valores de R^2 enquanto que valores de EQM , $REQM$ e χ^2 foram relativamente baixos. Assim, o modelo de Midilli pode ser recomendado como representativo dos dados de cinética de secagem dos tomates tipo cereja e uva. Vale ainda destacar a boa aplicabilidade dos modelos de Page e de Dois termos exponencial, os quais também podem ser utilizados para representar os dados cinéticos.

A Figura 2 apresenta os dados experimentais de cinética de secagem dos tomates tipo cereja e uva descritos por Altino *et al.* (2018) (pontos), bem como os dados previstos pelos modelos de Midilli, Page e Dois termos exponencial (linhas), para as diferentes temperaturas de ar de secagem.

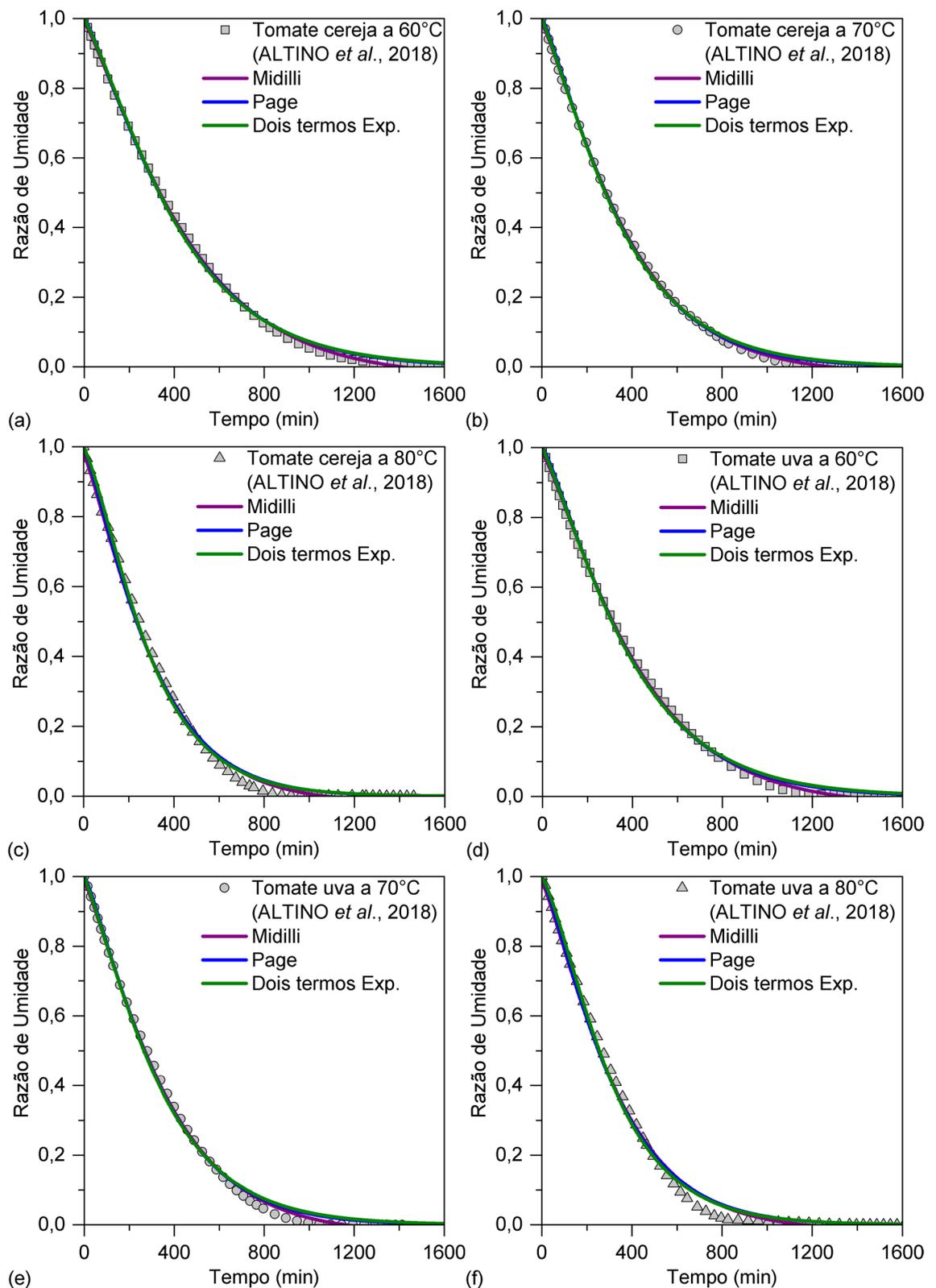


Figura 2 – Modelos semiteóricos e empíricos ajustados às curvas de razão de umidade em função do tempo de secagem dos tomates tipo cereja a 60°C (a), 70°C (a) e 80°C (a) e uva a 60°C (d), 70°C (e) e 80°C (f).

Fonte: Adaptado de Altino *et al.* (2018).

De acordo com Altino *et al.* (2018) a cinética de secagem convectiva dos tomates tipo cereja e uva é controlada pela resistência interna a transferência de massa. Assim, a boa aplicabilidade do modelo de Midilli é consistente, visto que tal modelo foi proposta por Midilli *et al.* (2002) para descrição da cinética de secagem de uma camada de

material biológico, quando a resistência externa a transferência de massa é mínima. Contudo, é possível observar que o modelo acaba por subestimar os valores de RU ao final do processo de secagem. Tal desvio se deve as diversas condições idealmente assumidas pelo modelo, p. ex. a ausência de encolhimento, não serem válidas para um processo de secagem real.

Além disso, a Figura 2 ainda mostra que o aumento da temperatura do ar promove secagens mais rápidas, o que pode ser atribuído ao maior potencial de transferência de calor entre as fases sólida e gasosa (ALTINO, *et al.*, 2018). De modo a incluir esse efeito no modelo de Midilli, as constantes intrínsecas do modelo foram regredidas contra as temperaturas do ar de secagem. Assim, a Equação (21) foi proposta para o tomate cereja e a Equação (22) para o tomate uva, com valores de R^2 , EQM , $REQM$ e χ^2 de 0,9975, 0,0069, 0,0557 e 0,3254 para o tomate cereja e 0,9975, 0,0070, 0,0578 e 0,3191 para o tomate uva, respectivamente. Tais valores indicam o bom ajuste das equações obtidas aos dados experimentais.

$$RU(a, k, b, t) = \frac{X_t - X^*}{X_i - X^*} = ae^{-kt^n} + bt \quad (21)$$

$$\begin{aligned} a &= -3,1550 \times 10^{-4}T + 1,0065 \times 10^0 \\ k &= 1,2750 \times 10^{-5}T - 1,8050 \times 10^{-4} \\ n &= 5,9705 \times 10^{-4}T + 1,1732 \times 10^0 \\ b &= 1,5000 \times 10^{-7}T - 2,4167 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$RU(a, k, b, t) = \frac{X_t - X^*}{X_i - X^*} = ae^{-kt^n} + bt \quad (22)$$

$$\begin{aligned} a &= 1,0035 \times 10^{-4}T + 9,7587 \times 10^{-1} \\ k &= 8,7500 \times 10^{-6}T + 1,0609 \times 10^{-4} \\ n &= 2,2300 \times 10^{-4}T + 1,2009 \times 10^0 \\ b &= 2,0000 \times 10^{-7}T - 2,8119 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

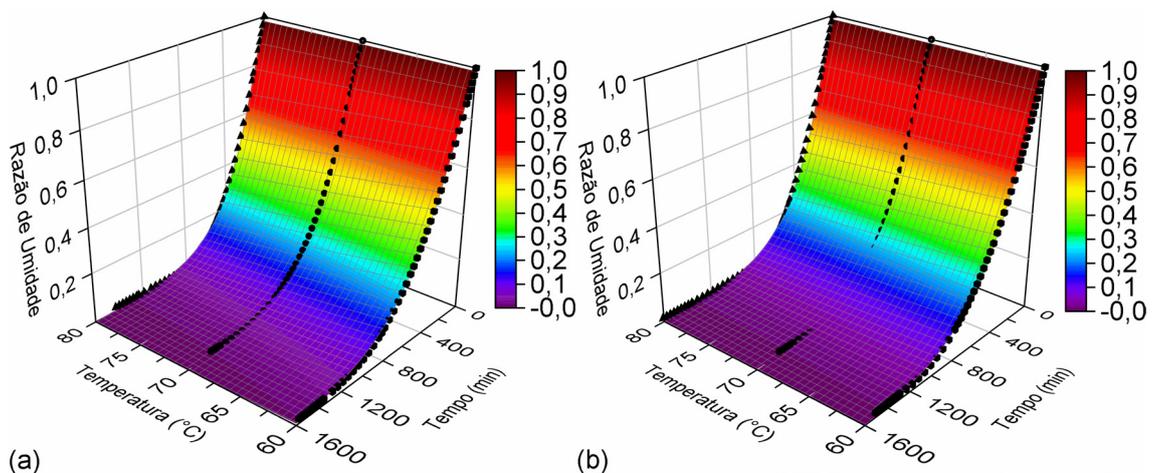


Figura 3 – Dados experimentais descritos por Altino *et al.* (2018) da cinética de secagem dos tomates tipo cereja (a) e uva (b) (pontos) e preditos pelas Equações (21) e (22) (superfícies).

Fonte: Acervo pessoal (2019).

Tais equações podem ser utilizadas para estimar a razão de umidade de tomates

tipo cereja e uva em qualquer tempo e temperatura dentro das faixas de estudo, como pode ser visualizado na Figura 3. Observa-se que, como esperado, para um mesmo intervalo de tempo, em ambos os tipos de tomate a elevação da temperatura aumenta a inclinação das superfícies, ou seja, obtêm-se secagens mais rápidas.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que foi possível realizar a modelagem matemática da cinética de secagem de tomates tipo cereja e uva por modelos semiteóricos e empíricos. O modelo de Midilli apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, também se destacando os modelos de Page e de Dois termos exponencial. Além disso, foi possível modificar o modelo de Midilli para incluir o efeito da temperatura na cinética de secagem dos tomates.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro Universitário de Patos de Minas (UNIPAM) pelo apoio na realização do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- AKPINAR, E. K.; BICER, Y.; YILDIZ, C. Thin layer drying of red pepper. **J. Food Eng.**, v. 59, n. 1, p. 99-104, 2003.
- ALTINO, H. O. N.; LOCATELLI, K. M. de M.; CUNHA, R. N. da. Influence of Drying Conditions on the Final Quality of Cherry and Grape Tomatoes. **Braz. arch. biol. technol.**, Curitiba, v. 61, e18180054, 2018.
- ALVARENGA, M. A. R. **Tomate**: produção em campo, em casa-de-vegetação e em hidroponia. Lavras: UFLA, 2004. 400 p.
- AZOUBEL, P. M.; MURR, F. E. X. Mathematical modelling of osmotic dehydration of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum* var. *cerasiforme*). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 20, n. 2, p. 228-232, 2000.
- BENNAMOUN, L.; KHAMA, R.; LÉONARD, A. Convective drying of a single cherry tomato: Modeling and experimental study. **Food Bioprod Process.**, v. 94, p. 114-23, 2015.
- CAMARGO, L. F. de; CORREIA, Â. de F. K. Estudo do efeito da variação na temperatura do processamento de tomate desidratado por secagem em estufa. In: MOSTRA ACADÊMICA UNIMEP, 10, 2012, **20º Congresso de Iniciação Científica**. São Paulo: Unimep, 2012.
- CORRÊA FILHO, L. C.; ANDRADE, E. T. DE; MARTINAZZO, A. P.; D'ANDREA, E. M.; SOUSA, F. A. DE; FIGUEIRA, V. G. Cinética de secagem, contração volumétrica e análise da difusão líquida do figo (*Ficus carica* L.). **Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.**, v. 19, n. 8, p. 797-802, 2014.
- CRANK, J. **The Mathematics of diffusion**. 2. ed. Bristol: Clarendon Press Oxford, 1975. 421 p.
- DINÇER, İ.; ZAMFIRESCU, C. **Drying Phenomena**. Chichester: John Wiley & Sons, 2015.
- EVANGELISTA, J. **Tecnologia de alimentos**. 2. ed. Atheneu, 2001. 652 p.

- FARIA, R. Q. DE; TEIXEIRA, I. R.; DEVILLA, I. A.; ASCHERI, D. P. R.; RESENDE, O. Cinética de secagem de sementes de crambe. **Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient.**, v. 16, n. 5, p. 573-583, 2012.
- FILGUEIRA, F. A. R. **Novo manual de olericultura**: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças. 2. ed. Viçosa: UFV, 2003. 412 p.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 670p.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1993. 921 p.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Rio de Janeiro: IBGE, 2015. 110 p.
- KARATHANOS, V. T.; BELESSIOTIS, V. G. Application of a Thin-Layer Equation to Drying Data of Fresh and Semi-dried Fruits. **J. Agric. Eng. Res.**, v. 74, n. 4, p. 355-361, 1999.
- LOURENÇO, G. A.; FINZER, J. R. D. Secagem parcial de tomate-cereja em secador de bandejas vibradas com reciclo. **Brazilian J Food Technol.** v. 16, n. 4, p. 334-45, 2013.
- MATA, M. E. R. M. C.; BRAGA, M. E. D.; KROSS, R. K. Secagem osmótica de tomate: efeito da epiderme. **Rev. Bras. Prod. Agroind.**, Campina Grande, n. 1, p. 77-84, 2003.
- MAY, E. **Tomato Raisin**. US nº 6743560B2, 5 mar. 2002, 1 jun. 2004. 2004.
- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. a New Model for Single-Layer Drying. **Drying Technol.**, v. 20, n. 7, p. 1503-1513, 2002.
- MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. Boca Raton: CRC Press, 2014. 1288 p.
- O'CALLAGHAN, J. R.; MENZIES, D. J.; BAILEY, P. H. Digital simulation of agricultural drier performance. **J. Agric. Eng. Res.**, v. 16, n. 3, p. 223-244, 1971.
- ORLANDIN, A.; FONTANA, R.C.; SANDRI, I.G. Estudo de pré-tratamentos na desidratação de tomate-cereja (*Lycopersicon esculentum* var. *cerasiforme*). **Brazilian J Food Technol.** v. 13, n. 3, p. 226-31, 2010.
- PACCO, H. C. **Desenvolvimento de um sistema de bomba de calor água/água para resfriamento e secagem de tomates**. 2008. 204 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Agrícola, Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- PACHECO, C. R. F. **Conceitos Básicos de Secagem**. São Paulo, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; BOTELHO, F. M.; RODRIGUES, S. Modelagem matemática do processo de secagem de duas variedades de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). **Rev. Bras. Prod. Agroind.**, Campina Grande, v. 10, n. 1, p. 17-26, 2008.
- SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J.; BRANCO, I. G.; BITTENCOURT, T. U.; MUNHOZ, C. L. Influência da geometria e da temperatura na cinética de secagem de tomate (*Lycopersicon esculentum*). **Ciênc. Technol. Aliment.**, Campinas, v. 31, n. 2, p. 308-312, 2011.
- SIMONNE, E.; SARGENT, S. A.; STUDSTILL, D.; SIMONNE, A.; HOCHMUTH, R.; KERR, S. Field performance, chemical composition and sensory evaluation of red and yellow grape tomato varieties. **Proc. Fla. State Hort. Soc.**, v. 118, p. 376-378, 2005.
- WANG, Z.; SUN, J.; CHEN, F.; LIAO, X.; HU, X. Mathematical modelling on thin layer microwave drying of apple pomace with and without hot air pre-drying. **J. Food Eng.**, v. 80, n. 2, 2007.

SECAGEM DO EXTRATO DA CASCA DE BERINJELA EM SPRAY DRYER COM ADIÇÃO DE ADJUVANTES

Raissa Henrique Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química.

Natal – Rio Grande do Norte

Erica Cortez de Lima

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química.

Natal – Rio Grande do Norte

Suziani Cristina de Medeiros Dantas

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química.

Natal – Rio Grande do Norte

Thayse Naianne Pires Dantas

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química.

Natal – Rio Grande do Norte

Maria de Fátima Dantas de Medeiros

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Engenharia Química.

Natal – Rio Grande do Norte

RESUMO: A berinjela apresenta em sua composição altos teores de água, fibra alimentar, ácido ascórbico, compostos fenólicos e antocianinas. Apesar de ser um alimento funcional, apresenta elevada perecibilidade e, a desidratação surge como uma alternativa para minimizar as perdas. Dessa forma, o presente

trabalho aborda o processo de secagem por atomização (*spray dryer*) do extrato da casca de berinjela variando os tipos de adjuvantes em albumina, goma arábica, maltodextrina e proteína do soro do leite. O rendimento da secagem foi avaliado, bem como as características físico-químicas (umidade, solubilidade e higroscopicidade) do material seco obtido. Os resultados mostram que os ensaios de secagem não tiveram variações significativas quando utilizado albumina, maltodextrina e proteína do soro do leite, apresentando uma média de 42,46% de rendimento. Para as análises físico-químicas, observou-se baixa umidade (4,3% a 6,6%), alta solubilidade (90% a 95,3%) e baixa higroscopicidade para as amostras que continham maltodextrina e proteína do soro do leite (16,17% e 13,17%). Os resultados são promissores e mostram a potencialidade na conservação e manutenção do pó do extrato da casca da berinjela.

PALAVRAS-CHAVE: *Berinjela, secagem, spray dryer.*

ABSTRACT: The eggplant presents in its composition high levels of water, dietary fiber, ascorbic acid, phenolic compounds and anthocyanins. Although it is a functional food, it presents high perishability and, the dehydration appears as an alternative to minimize the losses. Thus, the present work deals with the

spray drying process of the eggplant shell extract by varying the types of adjuvants in albumin, gum arabic, maltodextrin and whey protein. Drying yield was evaluated as well as the physical-chemical characteristics (humidity, solubility and hygroscopicity) of the dry material obtained. The results show that the drying tests had no significant variations when albumin, maltodextrin and whey protein were used, with a mean of 42.46% yield. For the physico-chemical analyzes, low humidity (4.3% to 6.6%), high solubility (90% to 95.3%) and low hygroscopicity were observed for samples containing maltodextrin and whey protein (16.17% and 13.17%). The results are promising and show the potential for preservation and maintenance of eggplant shell extract powder.

KEYWORDS: *Eggplant, dehydration, spray dryer.*

1 | INTRODUÇÃO

A berinjela (*Solanum melongena* L.) é um fruto rico em vitaminas e minerais. Em sua composição é possível encontrar altos teores de água, fibra alimentar, ácido ascórbico, compostos fenólicos e antocianinas que conferem grande poder antioxidante e são responsáveis pela coloração roxa da casca. Dessa forma, a berinjela pode ser classificada como alimento funcional, representando aqueles que beneficiam uma ou mais funções orgânicas, contribuindo para a melhoria do estado de saúde e bem-estar, reduzindo o risco de doenças (Santos et al., 2002). Devido à elevada degradação, em função do elevado teor de água, a obtenção do produto desidratado surge como uma alternativa de consumo, permitindo a sua ingestão associada a outros alimentos.

De forma geral, os processos de secagem são importantes para a indústria alimentícia, pois permitem a redução de custos com o armazenamento, proporcionando facilidade no transporte, bem como garante um maior valor agregado ao produto e o aumento da vida de prateleira (Gurgel, 2014). Em geral, os processos mais utilizados para a secagem de alimentos líquidos ou pastosos são: a secagem por atomização, liofilização, em camada de espuma (foam-mat) e em leiteo fluidizado ou de jorro.

Um dos métodos de secagem mais comumente utilizados na indústria de suco e leite em pó é o da secagem por atomização (spray dryer), utilizado também como técnica de encapsulação. Esse método consiste na atomização de um material líquido ou pastoso em uma câmara de secagem, onde será submetido a um fluxo de ar quente, que ao entrar em contato com as gotículas da amostra promove a evaporação quase instantânea da água presente, permitindo assim a manutenção das partículas em baixa temperatura (Germano et al., 2009). A atomização apesar de apresentar como desvantagens a elevada higroscopicidade e aglomeração dos pós produzidos, é amplamente utilizada como técnica de microencapsulação (Müller, 2011). A qualidade e o rendimento do pó produzido estão diretamente relacionados ao uso do melhor agente secante a ser utilizado como adjuvante na secagem por atomização.

Os adjuvantes são inofensivos à saúde, desde que atendam aos limites máximos permitidos pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), e estão presentes

em praticamente todos os alimentos industrializados e disponíveis para o consumo no mercado. Dentre alguns adjuvantes utilizados para auxiliar no processo de secagem, destacam-se a proteína da clara do ovo (albumina), goma arábica, maltodextrina e a proteína do soro do leite (Müller, 2011; Pegado, 2016).

Devido à possibilidade de alteração das propriedades do material alimentício durante a operação de secagem, é importante se analisar a influência que os adjuvantes podem apresentar nas características físico-químicas dos produtos. Assim, o objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito de diferentes adjuvantes sobre o rendimento do processo e sobre a umidade, solubilidade e higroscopicidade dos pós obtidos a partir da secagem em spray dryer do extrato da casca da berinjela, utilizando como adjuvantes, albumina, goma arábica, maltodextrina e proteína do soro de leite.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção do extrato da casca da berinjela

As berinjelas foram previamente selecionadas e higienizadas em água clorada (200 ppm) durante 10 minutos, seguida de uma lavagem com água destilada. As cascas foram extraídas e submetidas à imersão em água destilada na razão de 1:3 (peso/volume). Logo após, foram trituradas em um processador doméstico e, com o auxílio de uma peneira de Tyler 65, separou-se o extrato dos resíduos da casca.

2.2 Secagem

Foram realizados dois experimentos de secagem para cada formulação (extrato da casca de berinjela +5% de adjuvante, albumina (AB), goma arábica (GA), maltodextrina (MD) e proteína do soro de leite (PS)). As secagens foram conduzidas em um secador por nebulização mini spray dryer modelo MDS 1.0 fabricante LABMAQ DO BRASIL LMTD, com as seguintes condições de operação: vazão da solução (L/h) 0,67; vazão de ar da bomba (m³/min) 1,65; e rotâmetro (L/min) 0,35. O tempo de secagem das amostras variou entre 30 e 40 minutos. Todos os extratos foram submetidos à secagem a uma temperatura de 120 °C, com adição de 5% de adjuvante, variando apenas o tipo de adjuvante. Para o cálculo do rendimento das secagens, foi utilizada a Equação 1.

$$R(\%) = \frac{m_{pó} * X_{sólidos\ do\ pó} * 100}{m_{extrato} * X_{sólidos\ do\ ext.}} \quad (1)$$

Onde:

$m_{pó}$ = massa do pó (g);

$X_{sólidos\ de\ pó}$ = fração de sólidos do pó;

m_{extrato} = massa do extrato alimentado (g);
 $X_{\text{sólidos do ext}}$ = fração de sólidos do extrato.

2.3 Análises físico-químicas

Após a secagem, os pós do extrato da casca da berinjela obtidos foram pesados e caracterizados. Efetuaram-se as análises de umidade, solubilidade e higroscopicidade. A umidade foi medida diretamente em uma balança de infravermelho.

Para a solubilidade, o método descrito por Eastman e Moore (1984) e modificado por Cano-Chuaca et al. (2005) foi utilizado. Desta forma, foi preparada uma solução de 1g de pó com adição de 100 mL de água destilada, seguida de uma centrifugação em 2600 rpm durante 5 minutos. Logo após, foram transferidas alíquotas de 20 mL para os pesa-filtros, previamente tarados e submetidos à secagem em estufa a 70°C. As análises foram realizadas em triplicata e solubilidade foi calculada utilizando a Equação 2.

$$\text{Solubilidade} = \left(\frac{(m_{\text{pf+amostra}} - m_{\text{pfvazio}}) * (100 + m_{\text{pó}})}{m_{\text{amostra}} * m_{\text{pó}}} \right) \quad (2)$$

Onde:

$m_{\text{pf+amostra}}$ = massa do pesa-filtro com a amostra do sobrenadante (g);

m_{pfvazio} = massa do pesa-filtro vazio (g);

$m_{\text{pó}}$ = massa de pó que foi diluída (g);

m_{amostra} = massa da amostra sobrenadante (g).

Já para a determinação da higroscopicidade, amostras de 0,5 g de pó foram adicionadas em cápsulas e transferidas para uma atmosfera de umidade relativa constante de 75% durante um período de 7 dias. Passado esse tempo, as cápsulas foram pesadas e os valores substituídos na Equação 3 para cálculo da higroscopicidade dos pós. As análises foram realizadas em triplicata.

$$\text{Higroscopicidade} = \frac{m_{\text{amostra(final)}} - m_{\text{amostra(inicial)}}}{m_{\text{seca}}} \quad (3)$$

Onde:

$m_{\text{amostra(final)}}$ = massa da amostra final;

$m_{\text{amostra(inicial)}}$ = massa da amostra inicial;

m_{seca} = massa da mostra seca.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos para o rendimento dos ensaios de secagem e a caracterização físico-química dos pós produzidos.

	AB	GA	MD	PS
Rendimento (%)	42,71 ± 0,25 (a)	34,91 ± 3,89 (b)	43,48 ± 1,34 (a)	41,19 ± 0,97 (a)
Umidade (%)	4,3 ± 0,2 (a)	4,8 ± 0,3 (a)	6,6 ± 1,072 (b)	4,4 ± 0,1 (a)
Solubilidade (%)	95,29 ± 0,81 (a)	93,17 ± 2,49 (ab)	90,16 ± 0,52 (b)	91,25 ± 0,48 (b)
Higroscopicidade (%)	20,07 ± 3,862 (a)	19,17 ± 3,124 (ab)	16,17 ± 2,015 (ab)	13,17 ± 1,76 (b)

Tabela 1- Resultados dos ensaios de secagem

O rendimento da produção de pó variou de 34,91% a 43,48%. Pelos resultados dispostos na Tabela 1, a adição de adjuvantes ao extrato da casca de berinjela pura facilitou a produção de pó, uma vez que sem o adjuvante a secagem apenas do extrato foi inviabilizada. De acordo com o teste Tucker apenas o rendimento do ensaio GA realizado com adição da goma arábica é significativamente diferente e mais baixo do que os rendimentos dos demais ensaios, que não apresentaram diferenças significativas com um valor médio de 42,46%.

Em relação a umidade o pó obtido no ensaio com adição da maltodextrina apresentou a umidade mais elevada, 6,6% e significativamente diferente das umidades dos pós obtidos nos demais ensaios com um valor médio de 4,5%. A umidade é um dos fatores que mais afetam a estabilidade do pó, portanto, a baixa umidade alcançada, favorece a conservação e previne a atividade microbiana. Os valores de umidade foram próximos aos encontrados por Lima (2017), que apresentou valores entre 3,6% e 5,57% para o pó do extrato da casca do jambo produzido no spray dryer.

Os pós se apresentaram bastantes solúveis com solubilidade variando entre 90% e 95,3%. O maior valor da solubilidade 95,29% foi encontrado no pó obtido no ensaio AB, com adição de albumina. Pelo teste Tucker este valor não difere estatisticamente do valor observado no pó com adição de goma arábica, mas é significativamente diferente e superior a solubilidade dos pós com adição da maltodextrina e proteína do soro do leite. Com adição da maltodextrina, Cano-Chauca et al. (2004) obtiveram pós de manga em spray dryer com elevada solubilidade, alcançando valores superiores à 90%. Os autores associaram este resultado a elevada solubilidade da maltodextrina em água. Resultados semelhantes foram encontrados também para a solubilidade do pó de açaí desidratado com adição da goma arábica (96,12%) (Tonon et al., 2013). Estes resultados corroboram com os do presente trabalho em relação à utilização destes adjuvantes.

No caso da higroscopicidade, os valores variaram de 13,07% a 20,07%. O pó obtido a partir da secagem do extrato com adição de proteína do soro do leite foi o menos higroscópico enquanto a maior higroscopicidade foi observada no ensaio com adição da albumina. Estes resultados estão próximos ao encontrado por Machado (2010) em pós de tomates secos em spray dryer que variaram de 15,7% a 24,5% utilizando a maltodextrina como agente carreador. Baixas higroscopicidades minimizam os cuidados especiais com embalagem, conservação e manutenção do produto final (Moraes, 2014).

Observando ainda os dados da Tabela 1, percebe-se que com adição da proteína do soro do leite, o rendimento foi elevado e o pó além de apresentar baixa umidade e elevada solubilidade em água é menos higroscópico. Assim, de uma forma geral este adjuvante promoveu o melhor resultado para a secagem do extrato da berinjela em secador spray.

4 | CONCLUSÕES

As secagens do extrato da casca de berinjela variando os tipos de adjuvantes em albumina, goma arábica, maltodextrina e proteína do soro do leite resultaram em pós de coloração castanha e de bom aspecto visual. A utilização desses adjuvantes ao extrato da casca da berinjela pura possibilitou a produção de pó uma vez que sem o adjuvante a secagem apenas do extrato foi inviabilizada. Não foram observadas grandes variações quanto ao rendimento do pó quando foi utilizada albumina (42,71%), maltodextrina (43,48%) e a proteína do soro do leite (41,19%). Para a análise físico-química do produto seco, foi possível observar que o pó do extrato da casca da berinjela apresentou de forma geral características desejáveis, como uma baixa umidade, alta solubilidade e baixa higroscopicidade. A primeira facilita a conservação do pó, a segunda possibilita a utilização do pó para a formação de misturas homogêneas e, a última, minimiza os cuidados necessários de embalagem, conservação e manutenção do produto final quando comparado a um produto mais pegajoso e com facilidade de absorção de umidade. De uma forma geral conclui-se que dentre os adjuvantes utilizados a proteína do soro do leite promoveu os melhores resultados contemplando um bom rendimento e produção de pó com baixa umidade, elevada solubilidade e menos higroscópico.

REFERÊNCIAS

CANO-CHAUCA, M., P. STRINGHETA, L. SARDAGNA Y J. CAL-VIDAL, **Mango juice dehydration spray drying using different carriers and functional characterization**. Proceedings of the 14th International Drying Symposium, São Paulo, Brazil, C: 2005- 2012 (2004).

GERMANO, É. G.M.; COSTA, M.G.M.; SOUZA, A.C.R.; BRITO, E.S.; MEDEIRO, M.F.D.; AZEREDO, H.M.C. **Physical properties of spray dried acerola pomace extract as affected by temperature**

and drying aids. LWT - Food Science and Technology. 42. 2009. p. 641-645.

GURGEL, C. E. M. R.; DIEB, J.T.; MACHADO, I. P.; DANTAS, T. N. P.; CORREIA, T. P.; MEDEIROS, M. F. D. **Cinética de secagem da polpa de graviola pelo processo foam-mat.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Outubro 2014. Florianópolis/ SC.

LIMA, E.C., RODRIGUES, M. E. MAIA, J. L., MEDEIROS, M. F. D., MATA, A. L. **secagem do extrato da casca do jambo em spray dryer - análises físico-químicas antes e após processamento.** XXVI Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Química. Fevereiro 2017. Belo Horizonte/ MG.

MACHADO, Vanessa Goulart. **Obtenção de Tomate em Pó por Atomização: Influência das Variáveis de Processo na Qualidade do Produto.** 2010. 158 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

MORAES, Francisca Pereira de. **Polpa desidratada de caju amarelo (anacardium occidentale L.) por atomização em spray dryer: caracterização físico - química, bioativa e estudo da vida de prateleira do produto.** 2014. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MÜLLER, Priscila Schultz. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ PRISCILA SCHULTZ MÜLLER. **Microencapsulação do óleo essencial de laranja.** 2011. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SANTOS, K. A. et al. **Composição Química da Berinjela (Solanum Melongena).** Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (B.CEPPA). Curitiba, v. 20, n. 2, p. 247-256, julho/ dezembro, 2002.

TONON, R. V.; BRABET, C; HUBINGER, M. D. **Aplicação da secagem por atomização para obtenção de produtos funcionais com alto valor agregado a partir do açaí.** Inc. Soc., Brasília, DF, v.6 n. 2, p.70-76, jan/jun. 2013.

W.R.Q. PEGADO, J. S. OLIVEIRA, G. P. MAFRA, C.E.M.R.GURGEL e M. F. D. MEDEIROS. **secagem da polpa de acerola em camada de espuma e no spray dryer com adição de adjuvantes.** XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Setembro 2016. Fortaleza/CE.

CINÉTICA DE SECAGEM DO MESOCARPO DE BACURI

Layrton José Souza Da Silva

UFMA – Universidade Federal do Maranhão,
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia,
Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: layrtonself@gmail.com

Dennys Correia Da Silva

UFMA – Universidade Federal do Maranhão,
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia,
Faculdade de Engenharia Química

Ilmar Alves Lopes

UFMA – Universidade Federal do Maranhão,
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia,
Faculdade de Engenharia Química

Harvey Alexander Villa Vélez

UFMA – Universidade Federal do Maranhão,
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia,
Faculdade de Engenharia Química

Audirene Amorim Santana

UFMA – Universidade Federal do Maranhão,
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia,
Faculdade de Engenharia Química

RESUMO: O bacuri (*Platonia insignis*) é um fruto tradicional das regiões Norte e Nordeste do Brasil, conhecido por suas propriedades nutricionais, sabor e odor característicos, além das propriedades medicinais de seus constituintes que são alvos de pesquisa científica. Tendo em vista a grande aplicação e importância deste fruto a análise da secagem do bacuri é necessária, a cinética foi estudada em

duas temperaturas, 50 e 60 °C, determinando que o melhor ajuste aos dados experimentais foi realizado pelo modelo de Page.

1 | INTRODUÇÃO

O bacurizeiro pertence à família *Clusiaceae*, subfamília *Clusioideae* e ao gênero *Platonia*, que é monotipo. A família botânica *Clusiaceae* engloba aproximadamente 1000 espécies subordinadas a 47 gêneros, dispersos em regiões tropicais e subtropicais do mundo (Barroso et al., 2002, 1978; Brummit, 1992; Cronquist, 1981).

O seu fruto, de acordo com Barbosa et al. (1978), é uma baga grande, de forma ovóide ou quase circular, com diâmetro médio de 8 cm e comprimento de 7 cm. O peso varia de 100 a 500 g, sendo 70% de casca, 18% de semente e apenas 18% de polpa. O mesocarpo (ou casca), que constitui a maior porção do fruto, apresenta sabor e odor semelhantes ao da polpa e, portanto, com excelentes qualidades para aproveitamento na fabricação de doces e refrescos. Entretanto, seu aproveitamento não tem ocorrido devido à forte presença da resina (Mourão e Beltrati, 1995). Haja visto as diversas aplicações relatadas na literatura, torna-se necessário, portanto, estudar as condições de

secagem do mesocarpo.

2 | MATERIAIS E METODOS

2.1 Matéria-prima

Neste trabalho foram utilizados bacuris da espécie *Platonia insignis Mart.*, obtidos na cidade de Imperatriz – MA. Todos os frutos foram recolhidos após terem chegado à maturação, e, portanto, depois de cair do bacurizeiro. Foram selecionados os frutos de aparência mais uniforme para a padronização das amostras sendo que frutos com muitas deformações e manchas foram descartados.

2.2 Cinética de Secagem

O primeiro passo para a realização da cinética de secagem foi a definição da geometria que seria utilizada para se realizar o experimento. A determinação do formato de um paralelepípedo com dimensões de 1 cm de largura, 1 cm de comprimento e 0,5 cm de espessura. Esta geometria foi escolhida com o objetivo de verificar a secagem em um pequeno elemento do mesocarpo em um menor tempo.

A secagem do mesocarpo foi realizada em amostras de aproximadamente 4 g através do método da estufa nas temperaturas de 50 e 60 °C. Foram previamente escolhidos intervalos apropriados para a realização das pesagens do material, sendo que as pesagens foram executadas rapidamente para evitar variações bruscas na temperatura da estufa e aquisição de umidade pelo mesocarpo durante a secagem, evitando assim erros durante a análise dos resultados e estudo da cinética de secagem.

Para os ajustes dos resultados utilizou-se cinco modelos semi-empíricos disponíveis na literatura para secagem de camada delgada, o modelo de Weibull (Equação 1), modelo de Peleg (Equação 2), modelo de Henderson-Pabis (Equação 3), modelo de Lewis (Equação 4) e o modelo de Page (Equação 5). Com o objetivo de determinar qual ofereceria uma descrição mais adequada do fenômeno analisado. A qualidade do ajuste seria avaliada através do coeficiente de determinação R^2 e do valor do erro médio relativo que está descrito na Equação 7.

$$X = Xe + (Xo - Xe) \exp\left(\frac{-t}{\beta}\right) \quad (1)$$

$$X = Xo - \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (2)$$

$$X = Xe + (Xo - Xe) a \exp(-kt) \quad (3)$$

$$X = Xe + (Xo - Xe) \exp(-kt) \quad (4)$$

$$X = Xe + (Xo - Xe) a \exp(-kt^N) \quad (5)$$

Onde:

Xe e Xo são as umidades de equilíbrio e a umidade inicial, respectivamente. k_1 , k_2 , a , β e N são os parâmetros de ajuste dos modelos matemáticos. O coeficiente de determinação R^2 entre as respostas e os valores preditos e o valor do erro relativo médio MRE descrito pela Equação 6.

$$MRE(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(Mi - Mpi)|}{Mi} \quad (6)$$

Em que:

Mi – valor experimental;

Mpi – valor predito;

n – número de dados experimentais

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinética de Secagem

Na Tabela 5 estão representados os valores obtidos para os parâmetros e o valor do erro médio relativo e coeficiente de correlação. Ao analisar o conjunto de dados obtido nota-se que todos os modelos semi-empíricos, ajustados por regressão não-linear, descrevem com grande precisão a cinética da secagem. Sendo apresentados erros mínimo e excelentes coeficientes de correlação, todos estão muito próximos do valor 1, o valor máximo deste parâmetro estatístico que representa uma correlação perfeita entre o conjunto de dados experimentais e o ajuste executado no modelo.

Modelos	Temperatura (°C)	Parâmetros		R ²	MRE (%)
Weibull		β			
	50 °C	3724,964		0,994	19,397
	60 °C	2875,236		0,995	8,249
Peleg		k_1	k_2		
	50 °C	509,999	0,297	0,945	48,336
	60 °C	207,675	0,312	0,910	30,353

Henderson -Pabis		<i>a</i>	<i>k</i>		
	50 °C	1,000	2,69E-04	0,994	19,397
	60 °C	0,885	3,33E-04	0,994	6,300
Lewis		<i>k</i>			
	50 °C	2,690E-04		0,994	19,401
	60 °C	3,480E-04		0,996	8,252
Page		<i>k</i>	<i>N</i>		
	50 °C	7,378E-05	1,13	1,000	10,569
	60 °C	8,403E-04	0,90	0,999	5,084

Tabela 5 – Resultados estatísticos de diferentes modelos de camada delgada

Na Figura 2 verifica-se o modelo escolhido que apresentou melhor ajuste foi o modelo de Page. Com os maiores valores do coeficiente de correlação, beirando a correlação perfeita para ambas as temperaturas, e entre os menores erros relativos. Observou-se através da análise do ajuste de Page que o parâmetro *k* que indica a constante da taxa de secagem aumentou com o aumento da temperatura, isto é constatado por Alexandre *et al.* (2013). Também se nota pelos pontos experimentais que o aumento da temperatura causou um aumento na taxa de secagem, ou seja, o mesocarpo de bacuri secou mais rapidamente com o aumento da temperatura, fato que apresenta concordância com outros trabalhos disponíveis na literatura, como Morais *et al.* (2013), Alexandre *et al.* (2013) e Akpinar *et al.* (2003).

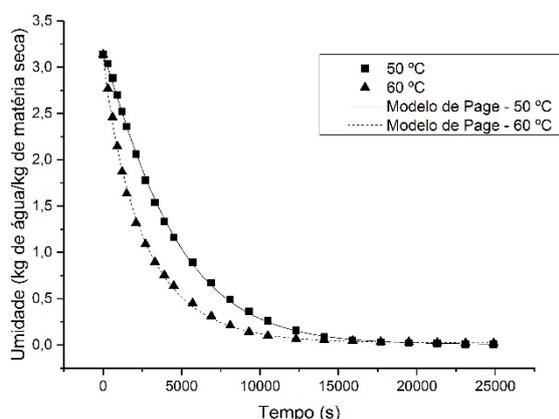


Figura 2 – Ajuste experimental da cinética Modelo de Page

4 | CONCLUSÃO

A cinética revelou o comportamento do bacuri quando este é posto para secar dentro das temperaturas selecionadas. A análise da secagem de camada delgada, processo que possui ambas transferências de calor e de massa, demonstrou que ambas as temperaturas são suficientes para realizar uma boa secagem do mesocarpo de bacuri, e que os modelos empíricos disponíveis na literatura descrevem com

excelente qualidade os resultados experimentais, principalmente o modelo de Page com ótimos valores de R^2 .

REFERÊNCIAS

AKPINAR, E. K., BICER Y., YILDIZ C., *Thin layer drying of red pepper*, J. of Food Eng., v. 59, n.1, p. 99-104, Agosto de 2003.

ALEXANDRE, Hofsky V. et al. *Cinética de secagem do resíduo de abacaxi enriquecido*. Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient., Campina Grande, v. 17, n. 6, p. 640-646, Junho de 2013.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. *Official Methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. Arlington: A.O.A.C., 2006.

BARBOSA, W.C.; NAZARÉ, R.F.R. de; NAGATA, I. *Estudo tecnológico de frutas da Amazônia*. Belém: Embrapa-CPATU, 1978. 19p. (Embrapa-CPATU. Comunicado Técnico, 3).

BARROSO, G. M.; PEIXOTO, A. L.; ICHASO, C. L. F.; GUIMARÃES, E. F.; COSTA, C. G. *Sistemática de angiospermas no Brasil*. Viçosa, MG: UFV, v. 1. 2. ed., 2002. 309 p.

BRUMMIT, R. K. *Vascular plant families and genera*. Kew: Royal Botanic Gardens, 1992. 804 p.

CRONQUIST, A. *A integrated system of classification of flowering plants*. New York: Columbia Un. Press, 1981. 520 p.

MORAIS, S. J. da S. et al. *Modelagem matemática das curvas de secagem e coeficiente de difusão de grãos de feijão-caupi (Vigna unguiculata (L.) Walp.)*. Rev. Ciênc. Agron., Fortaleza, v. 44, n. 3, p. 455-463, Setembro de 2013.

MOURÃO, K S. M. M.; BELTRATI, C. M. Morfologia dos frutos, sementes e plântulas de *Platonia insignis* Mart. (Clusiaceae). II. Morfo-anatomia dos frutos e sementes maduros. *Acta Amazônica*, Manaus, v. 25, n. 1/2, p. 33-45, 1995.

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS NO ESTUDO DA SECAGEM E ORIENTAÇÃO DA MATRIZ DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E ACETATO DE AMIDO PELO MÉTODO *TAPE-CASTING*

Ana Luiza Borges Guimarães

Universidade Federal de Uberlândia, UFU
Uberlândia – Minas Gerais

João Borges Laurindo

Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC
Florianópolis, Santa Catarina

Vivian Consuelo Reolon Schmidt

Universidade Federal de Uberlândia, UFU
Uberlândia – Minas Gerais

RESUMO: Vem aumentando o interesse no emprego de matérias-primas provenientes de recursos renováveis para a produção de embalagens de alimentos. Dentre estes recursos, os mais promissores para este fim estão os amidos, pois além de serem biodegradáveis, têm custo baixo e estão disponíveis em todo o mundo. Assim, o objetivo deste projeto foi avaliar as propriedades mecânicas no estudo da secagem e orientação da matriz de filmes biodegradáveis de amido de mandioca e de acetato de amido pelo método *tape-casting* e com secagem ao sol. As condições de secagem foram com aquecimento na parte inferior, com aquecimento na parte inferior e com sol na superfície e apenas com o sol na superfície. Quanto à orientação da matriz, foi realizada orientação paralela e perpendicular da matriz. Os resultados mostraram que o

menor tempo de secagem foi de 3 a 4 h, obtido na condição de aquecimento na parte inferior do equipamento e com sol na superfície. Não houve diferença nas propriedades mecânicas em relação a orientação da matriz. A secagem pelo método *tape-casting* e ao sol é uma alternativa para reduzir custos na produção de filmes biodegradáveis.

PALAVRAS-CHAVE: renováveis, embalagens, acetato de amido, materiais.

ABSTRACT: Increases interest in the use of raw materials from renewable resources for the production of food packaging. Among these resources, the most promising for this purpose are the starches, because they are biodegradable, have low cost and are available worldwide. Thus, the objective of this project was to evaluate the mechanical properties in the study of the drying and orientation of the matrix of biodegradable films of the cassava starch and starch acetate by the *tape-casting* method and drying in the sun. The drying conditions were with heating at the bottom, with heating at the bottom and with sun at the surface and only with the sun at the surface. As to the orientation of the matrix, parallel and perpendicular orientation of the matrix was performed. The results showed that the lowest drying time was 3 to 4 h, obtained in the heating condition in the lower part of the equipment and with sun on the surface. There

was no difference in the mechanical properties in relation to the orientation of the matrix. Drying by the tape-casting method and the sun is an alternative to reduce costs in the production of biodegradable films.

KEYWORDS: renewable, packaging, starch acetate, materials

1 | INTRODUÇÃO

A demanda por materiais plásticos produzidos a partir de fontes renováveis tem experimentado um crescimento contínuo tanto em função de interesses econômicos quanto por razões ambientais. Apesar de ainda apresentar custos de produção superiores aos polímeros convencionais, estes materiais designados como biodegradáveis ou verdes, têm sido objeto de extensas pesquisas e avaliações (Guilbert & Cuq, 2005).

O amido se destaca na elaboração de biopolímeros, pois ele alia o manejo do ciclo de carbono com disponibilidade, preço baixo e desempenho aceitável para algumas aplicações (Azevêdo et al., 2018).

Biofilmes a base de amido apresentam boas propriedades de barreira a gases como O_2 e CO_2 e ao óleo. Entretanto, a grande limitação destes materiais está nas propriedades mecânicas inferiores a dos filmes convencionais e à alta permeabilidade ao vapor de água que eles apresentam (Abdul Khalil et al., 2018).

Sendo assim, diversos estudos têm sido realizados utilizando o amido para a formação de embalagens biodegradáveis (De Moraes et al., 2013; Cova *et al*, 2010). Uma técnica ainda pouco difundida para elaboração de filmes biodegradáveis é a *tape-casting* ou *spread-casting*.

A técnica consiste no espalhamento controlado de uma suspensão, em uma superfície, para posterior secagem. Essa técnica é difundida na indústria de papel e cerâmica e pode ser utilizada para a preparação de filmes finos de dimensões muito superiores às dos filmes preparados pelo método de *casting* tradicional (Ortiz, et al., 2017).

Neste contexto, a secagem ao sol é um dos métodos mais antigos de conservação de alimentos. E esta linha de trabalho sobre secagem solar surgiu da necessidade de garantir um melhor aproveitamento da produção agrícola e, conseqüentemente, a melhoria da qualidade de vida dos agricultores por meio da utilização de energias renováveis.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho avaliar as propriedades mecânicas e filmes de amido de mandioca e de acetato de amido utilizando três diferentes condições de secagem pelo método *tape-casting*, bem como, à orientação da matriz polimérica.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O amido foi obtido no comércio local, nesse caso, utilizamos o Amido de Mandioca (Yoki Alimentos S.A.). Para a produção de filmes foi utilizado o Glicerol P.A.(Synth). Para a produção do acetato de amido foram utilizados o Anidrido Acético P.A. (Vetec), Ácido Acético P.A. (Dinâmica) e Ácido Sulfúrico P.A. (Synth), Goma Guar (Prymer Foods).

2.2 Métodos

2.2.1 caracterização do amido de mandioca

Preliminarmente o amido de mandioca foi caracterizado por análises físico-químicas para homogeneizar as amostras utilizadas durante o projeto. As análises realizadas foram: umidade, cinzas e teor de amilose.

Umidade: Determinada pelo método gravimétrico 925.10 sugerido pela AOAC (1995), através do qual a água evaporada em estufa com circulação de ar a 105 °C.

Cinzas: Determinada segundo a técnica 923.03 da AOAC (1995) que consiste na queima do material em bico de Bunsen e incineração completa da amostra a 550 °C.

Teor de amilose: Determinado pela técnica colorimétrica de Williams *et al.* (1970). Amostras de 20 mg de amido, foram dispersas em 10 mL de hidróxido de sódio 1N; diluídas 10 vezes com posterior adição de ácido clorídrico 0,2 N e solução I-KI (iodo, iodeto de potássio). A leitura foi realizada em espectrofotômetro marca Hitachi depois, modelo U1800, UV visível, a 680 nm. O teor de amilose foi obtido a partir da curva padrão com o emprego de amilose e amilopectina de mandioca extraída a partir da mandioca (MCCREADY e HASSID, 1943).

Densidade absoluta: Determinada pelo método de deslocamento do xileno em picnômetro a 30°C, segundo Schoch e Leach (1964).

2.2.2 Acetilação do amido

A acetilação do amido foi realizada segundo procedimento usado por Larotonda *et al.* (2004), onde em um béquer de 1000 mL foram colocados 75 g de amido seco, 135 mL de ácido acético glacial P.A. (Nuclear) e 138 mL de anidrido acético P.A. (Nuclear). A mistura foi aquecida a 40°C sob agitação. Após atingir a temperatura desejada, retirou-se a mistura do aquecimento e cuidadosamente adicionou-se uma mistura catalisadora (1,05 mL de ácido sulfúrico concentrado e 12,45 mL de ácido acético glacial). Em seguida, a solução sob agitação foi aquecida ou resfriada até atingir a temperatura de reação desejada (20 °C e 37 °C) e pelo tempo de reação de 2 horas.

Após este intervalo de tempo de 2 horas, adicionou-se aproximadamente 250 mL de água destilada refrigerada entre 5 °C e 6 °C para auxiliar a precipitação do acetato de amido. Após a decantação do precipitado, o sobrenadante foi retirado e descartado. O precipitado foi lavado com excesso de água destilada e filtrado em funil de Büchner para posterior secagem em estufa a 60 °C por 8 horas.

2.2.3 Preparo do filme

Para obtenção da suspensão de amido de mandioca ou acetato de amido foram pesados 4 g de amido/g de solução e 0,30 g de glicerol/g de amido em uma balança semi-analítica (marca Shimadzu). Em seguida, a suspensão foi aquecida em banho ultra termostatizado (marca Solab), sob agitação mecânica. Após a solução atingir 75°C, foi mantida por 5 minutos, para gelatinização completa do amido e acetato de amido. Após o processo, a solução foi despejada sobre o equipamento pelo método *tape-casting* e, arrastada pela lamina de espalhamento *doctor-blade* ajustada uma distância de 140 μ da placa de alumínio superior, conforme a figura 1.



Figura 1 - Equipamento de secagem pelo método tape-casting

Fonte: elaborado pelos autores

2.2.4 Secagem dos filmes

Os filmes foram secos de três diferentes formas: i) filme com secagem no equipamento com aquecimento apenas na parte inferior; ii) secagem apenas ao sol e iii) secagem no equipamento com aquecimento apenas na parte inferior e com secagem ao sol, até que a umidade de equilíbrio fosse atingida.

Durante a secagem dos filmes foram avaliados: a temperatura da placa inferior, a temperatura na superfície do filme exposto ao sol e o tempo de secagem para cada procedimento de secagem utilizado.

2.2.5 Condicionamento dos Filmes

Antes dos testes mecânicos, os filmes foram acondicionados por 5 dias em ambiente climatizado a 25 °C e umidade relativa de 58% (solução saturada de brometo de sódio P.A, NaBr). A figura 2 apresenta as amostras nas dimensões 25x100 mm, dimensões necessárias para o teste de tração na ruptura e os filmes em condicionamento.

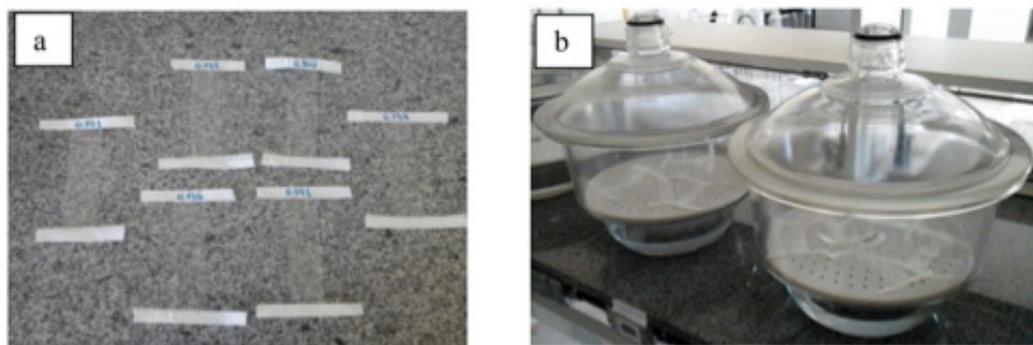


Figura 2 – a) Filmes antes de serem submetidos ao acondicionamento, b) Acondicionamento dos filmes.

Fonte: elaborado pelos autores

2.2.6 Testes Mecânicos

Para determinar as propriedades mecânicas dos filmes foram realizados testes de tração no material (tensão na ruptura, alongamento na ruptura e Módulo Young) usando o analisador de textura (texturômetro) TA-XT2i Stable Micro System (SMS, Surrey, Inglaterra). As amostras para o teste mecânico foram cortadas em dimensões de 25 mm x 100 mm (conforme figura 3) e ajustadas às garras do equipamento, cuja distância inicial era de 100 mm. A velocidade de tração de 0,8 mm/s. A figura 3 apresenta o equipamento texturômetro com corpo de prova.



Figura 3 - Texturômetro.

Fonte: elaborado pelos autores

2.2.7 Densidade

O ensaio de densidade dos filmes, em triplicata, foi realizado segundo a norma ASTM D792A e determinada através da Eq. (1):

$$\rho = \frac{a \cdot b}{(a - c)} \quad (1)$$

onde: ρ é a densidade do filme ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), a é a massa da amostra (g), b é a densidade do líquido ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e c é a massa da amostra no líquido (g). Utilizou-se etanol 95% como líquido.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises físico-químicas dos diferentes amidos utilizado neste trabalho são apresentados na Tabela 1. Conforme observado, o valor de teor de umidade das amostras de acetato de amido obtido foi próximo ao do amido de mandioca.

	Umidade (g/100g)	Cinzas (g/100g)	Teor de Amilose (%)	Densidade Absoluta (g/mL)
Amido de mandioca	11,59±0,11 ^a	0,15±0,001 ^a	17,89±1,65 ^a	1,68±0,06 ^a
Acetato de amido	13,95±0,12 ^b	0,13±0,001 ^a	18,02±1,75 ^a	1,70±0,05 ^a

Tabela 1. Características físico-químicas das amostras de amido de mandioca nativo.

Fonte: elaborado pelos autores

Letras minúsculas iguais na mesma coluna não há diferença significativa entre as médias com nível de significância de 5%.

Os valores de teor de umidade estão em conformidade com a legislação que para o MAPA (2005), os valores para umidade são de até 14% e cinzas de até 0,20% e para ANVISA (2005) o valor do teor de umidade é de, no máximo, 18% e de cinzas de 0,50%.

Os valores de densidade do amido e acetato estão similares aos reportados por Parada e Sira (2003) que encontraram o valor de 1,45 g/mL para densidade absoluta de amido de mandioca. Marcon (2009), por sua vez, encontrou valores de 1,56 g/mL e de 1,66 g/mL para amido de mandioca de lotes diferentes.

No estudo de secagem dos materiais a temperatura do banho foi 87±2 °C. Contudo, este gradiente foi diferente quando medida a temperatura no equipamento e

na superfície do filme. As temperaturas medidas nas 3 condições, o tempo de secagem e avaliação do seu manuseio estão apresentadas na tabela 2. A condição com simultâneo aquecimento na parte inferior e ao sol foi a que obteve maior temperatura, tanto no equipamento quanto na superfície.

Este resultado era esperado e viabiliza a proposta deste trabalho, pois a região do Triângulo mineiro tem grande incidência solar em vários meses do ano, tornando-se uma opção de economia energética para a secagem destes materiais em regiões rurais. A temperatura maior desta condição também favoreceu o tempo de secagem, resultando num menor tempo para ambos os amidos testados. De acordo com a avaliação de manuseio, foi percebido que nesta condição os materiais obtidos foram de bom manuseio.

O menor tempo atribuído aos filmes de acetato de amido pode ser devido à reação de esterificação tornar os filmes menos higroscópicos e, assim possibilitando um menor tempo de secagem (López et al., 2008)

Nas demais condições de secagem, onde o aquecimento foi apenas em um lado, superior pelo sol ou inferior por banho, apresentaram temperaturas menores e, conseqüentemente, tempo maiores de secagem. Já os filmes submetidos à secagem ao sol tiveram o tempo de secagem de 5 a 8 h.

A densidade dos filmes obtidos foi muito próxima, sendo este resultados similares foram encontrados por Scheibe et al. (2013), onde foram encontrados valores de $11,20 \pm 0,90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Essa diferença pode estar relacionada com o comportamento reológico da suspensão durante o espalhamento e a transferência de massa durante a secagem.

Parâmetro	Condições de Secagem		
	Aquecimento apenas na parte inferior	Aquecimento apenas ao sol	Aquecimento na parte inferior e ao sol
Temperatura no equipamento (°C)	42±1,2 ^a	38±1,3 ^b	47±1,2 ^c
Temperatura na superfície (°C)	37±1,6 ^a	35±1,4 ^a	53±1,5 ^b
Filmes de amido			
Tempo de secagem (h)	6 a 7	5 a 8	4 a 5
Manuseio após secagem	Quebradiço apenas nas bordas	Fácil manuseio	Fácil manuseio
Densidade dos filmes (g cm ²)	12,75±0,10 ^a	11,00±0,12 ^b	11,25±0,10 ^b
Filme de Acetato de Amido			
Tempo de secagem (h)	4 a 5	5 a 6	3 a 4

Manuseio após secagem	Fácil manuseio	Fácil manuseio	Fácil manuseio
Densidade dos filmes (g cm ²)	11,13±0,20 ^a	10,00±0,11 ^b	10,00±0,10 ^b

Tabela 2. Parâmetros de secagem dos filmes.

Letras minúsculas iguais na mesma linha não há diferença significativa entre as médias com nível de significância de 5%.

Fonte: elaborado pelos autores

Visualmente, os filmes obtidos pelo método de *tape-casting* foram homogêneos, brilhantes e transparentes, e com fácil manuseio, conforme apresentado na figura 4.



Figura 4. Filmes de amido obtidos pelo método '*tape-casting*'.

Fonte: elaborado pelos autores

Antes da realização dos testes de tração, os filmes de amido foram condicionados a umidade relativa (UR) de 58% (solução supersaturada de brometo de sódio) por 5 dias. Os resultados de tensão e alongamento na ruptura e módulo de Young dos materiais obtidos são apresentados nas tabelas 3 e 4.

Os materiais com secagem apenas pelo sol apresentaram valores menores de tensão e alongamento na ruptura quando comparados com os filmes secos nas outras condições. Isto pode ser explicado pela menor espessura deste filme quando comparados com os demais testes, pois em filmes mais finos, a água evapora rapidamente e as moléculas da suspensão formadora de filme não têm tempo para se organizar ao encolhimento. Em filmes mais espessos, a água evapora lentamente e as moléculas têm tempo para se organizar e se orientar (Jansson e Thuvander, 2004).

De Moraes et al. (2017) que estudou a produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de '*tape-casting*' referenciou valores diferentes nas propriedades mecânicas para filmes de amido com

fibra. Estes autores observaram valores de $11,08 \pm 5$ MPa para tensão na ruptura para filmes com 0.075 ± 0.007 mm.

Parâmetro	Condições de Secagem		
	Aquecimento apenas na parte inferior	Aquecimento apenas ao sol	Aquecimento na parte inferior e ao sol
Espessura média (mm)	$0,135 \pm 0,005^a$	$0,110 \pm 0,004^b$	$0,145 \pm 0,005^a$
Tensão na ruptura TS (MPa)	$16,23 \pm 1,36^{a,b}$	$13,56 \pm 2,31^a$	$17,92 \pm 1,36^b$
Alongamento na ruptura e (%)	$54,20 \pm 3,70^b$	$23,43 \pm 0,99^a$	$64,00 \pm 3,70^b$
Módulo Young Y (MPa/%)	$0,32 \pm 0,01^a$	$1,15 \pm 0,17^b$	$0,33 \pm 0,01^a$

Tabela 3. Tensão na ruptura, alongamento e módulo de Young dos filmes de amido de mandioca.

Letras minúsculas iguais na mesma linha não há diferença significativa entre as médias com nível de significância de 5%.

Fonte: elaborado pelos autores

Jansson e Thuvander (2004) que investigaram o efeito da espessura nas propriedades de filmes de amido de batata nativo hidróxi propilado plastificados com 30% glicerol e secos à temperatura ambiente. Estes autores mostraram que a resistência à tração aumentou de 20 MPa para 100 MPa quando a espessura variou de 0,3 mm a 1,0 mm, comportamento associado ao processo de secagem. Para estes autores a evaporação da água diminui a espessura do filme (encolhimento de filme). Se a evaporação da água é controlada pela sua difusão através do filme, a taxa de evaporação depende da espessura do filme.

Para os filmes das condições com secagem na parte inferior e com secagem na parte inferior e ao sol não apresentaram valores de tensão, alongamento na ruptura e módulo de Young com diferenças significativas em nível de 5%. Assim, não houve diferença nas propriedades mecânicas avaliando estes dois tipos de secagem.

Segundo Schmidt et al. (2019) que estudou as barreiras ao vapor de água e propriedades mecânicas de filmes de amido contendo ácido esteárico encontraram valores de tensão na ruptura de $19,59 \pm 2$ MPa. Müller et al. (2008) relataram resistência à tração de 20 MPa, com padrão desvio de 5 MPa para filmes preparados com 3 g de amido/g suspensão, 0,30 g de glicerol/g de amido seco e 0,30 g de fibras de celulose/g de amido.

Na tabela 4 estão os valores das propriedades mecânicas dos filmes de acetato de amido. Os filmes de acetato de amido obtidos nas diferentes condições de secagem

não apresentaram diferença entre si nos valores de tensão na ruptura. Entretanto, comparando os filmes de acetato com filmes de amido, observa-se que os filmes de acetato um ligeiro aumento de aproximadamente 25% quando comparados com os filmes de amido.

Parâmetro	Condições de Secagem		
	Aquecimento apenas na parte inferior	Aquecimento apenas ao sol	Aquecimento na parte inferior e ao sol
Espessura média (mm)	0,140±0,005 ^a	0,130±0,005 ^a	0,135±0,005 ^a
Tensão na ruptura TS (MPa)	21,36±1,13 ^a	21,71±1,02 ^a	25,55±2,84 ^a
Alongamento na ruptura e (%)	43,15±3,76 ^a	44,95±2,01 ^a	46,83±3,63 ^a
Módulo Young Y (MPa/%)	0,57±0,06 ^b	0,75±0,05 ^a	0,60±0,03 ^c

Tabela 4. Tensão e alongamento na ruptura, e módulo de Young dos filmes de acetato de amido.

Letras minúsculas iguais na mesma linha não há diferença significativa entre as médias com nível de significância de 5%.

Fonte: elaborado pelos autores

No alongamento na ruptura, os filmes de acetato alongaram menos em relação aos filmes de amido. Isso pode ser explicado pelo acetato de amido ser menos hidrofóbico que o amido, pois a reação de esterificação consiste na adição do grupo éster as hidroxilas da amilose e amilopectina, tornando a matriz polimérica menos hidrofóbica. Este resultados estão em acordo com Schmidt et al. (2019) que estudo o efeito dos graus de substituição nas propriedades dos filmes de acetato de amido. López et al. (2008) que estudaram filmes de acetato de amido, observaram que concentração de glicerol influencia mias nas propriedades mecânicas dos filmes, do que o tipo de amido.

O estudo da orientação da matriz foi realizado na condição de secagem com aquecimento na parte inferior e com sol, pois neste teste obtive-se o menor tempo de secagem e fácil manuseio, com as mesmas propriedades mecânicas das demais condições.

Na Tabela 5 estão os valores de resistência à tração, alongamento na ruptura e Módulo de Young dos filmes de amido e acetato de amido avaliando sua orientação paralela e perpendicular à orientação da matriz.

A orientação da matriz não influenciou na resistência à tração, alongamentos na ruptura e modulo de Young dos diferentes filmes estudados. Sendo assim, a orientação

da matriz polimérica não influencia nas propriedades mecânicas dos filmes.

Orientação da matriz	Espessura média (mm)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Young (MPa)
Filmes de Amido				
Paralelo	0,140±0,005 ^a	15,23±2,1 ^a	54,23±1,07 ^a	0,30±0,02 ^a
Perpendicular	0,145±0,003 ^a	16,93±1,3 ^a	64,03±1,08 ^b	0,16±0,01 ^b
Filmes de Acetato de amido				
Paralelo	0,130±0,004 ^a	22,95±1,5 ^a	46,36±1,01 ^a	0,32±0,05 ^a
Perpendicular	0,120±0,003 ^b	21,79±1,8 ^a	36,78±0,83 ^b	0,29±0,03 ^a

Tabela 10. Propriedades mecânicas do filme amido e acetato nas condições de secagem na parte inferior e ao sol.

Letras minúsculas iguais na mesma coluna não há diferença significativa entre as médias com nível de significância de 5%.

Fonte: elaborado pelos autores

Este resultado está de acordo com Scheibe et al. (2014) que avaliaram as propriedades mecânicas de filmes de amido nativo com orientação paralela, e encontrou valores de tensão na ruptura de $1,0\pm 0,2$ MPa, alongamento na ruptura de $154,8\pm 35,6\%$ e Módulo de Young de $11,8\pm 4,5$ Mpa/%. Estes autores também avaliaram à orientação perpendicular, encontrando valores de $1,0\pm 0,2$ MPa, $175,8\pm 13,7\%$ e $9,9\pm 3,8$ Mpa/%, respectivamente.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Entre as três condições de secagem avaliadas, a com combinação de aquecimento inferior e a com sol na parte superior foi que apresentou menor tempo de secagem (3 a 4 h) e propriedades mecânicas similares às demais condições. Assim, a utilização deste método com esta condição de secagem apresenta uma alternativa viável aos agricultores que pretendem agregar valor a sua matéria-prima e diversificar seus produtos.

A orientação da matriz polimérica não influenciou as propriedades mecânicas. Isto é interessante, pois permite a obtenção de materiais com mesmas propriedades mecânicas independentes do modo de espalhamento da suspensão.

REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S., YAP, S. W., Tye, Y. Y., TAHIR, P. M., RIZAL, S., NURUL FAZITA, M. R. Effects of Corn Starch and *Kappaphycus alvarezii* Seaweed Blend Concentration on the Optical, Mechanical, and Water Vapor Barrier Properties of Composite Films. *BioResources*13(1), 1157-1173, 2018.
- ANVISA, **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Site: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_amidos.htm. Acesso em: 28/02/2017.
- ASTM D792A (1990) - Test Methods for Density and Specific Gravity of Plastics by Displacement.
- AZEVEDO, V. M., BORGES, S. V., MARCONCINI, J. M., YOSHIDA, M. I., SENA NETO, A. R., PEREIRA, T. C., PEREIRA, C. F. G. Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 157, p. 971-980, Feb. 2017.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of AOAC 5 International**. 16.ed., v.2. Arlington: AOAC, 1995.
- COVA, A.; SANDOVAL, A.; BALSAMO, V.; MÜLLER, A. J. The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, n.81, p. 660–667, 2010.
- DE MORAES, J.O., SCHEIBE, A. S., SERENO, A., LAURINDO J. B. Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. *Journal of Food Engineering* 119 (2013) 800–808.
- DE MORAES, J. O.; LAURINDO J. B. (2018) Properties of starch–cellulose fiber films produced by tape casting coupled with infrared radiation, *Drying Technology*, 36:7, 830-840, DOI: 10.1080/07373937.2017.1357568.
- Guilbert, S., & Cuq, B. (2005). Chapter 11: Material formed from proteins. In C. Bastioli (Ed.), *Handbook of biodegradable polymers* (pp. 339-384). Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, Inglaterra: Smithers: Rapra Technology Limited.
- Jansson, A., Thuvander, F., 2004. Influence of thickness on the mechanical properties for starch films. *Carbohydrate Polymers* 56 (4), 499–503.
- LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOLDI, V.; LAURINDO, J. B. Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, Brasil, v. 47, 3, 477-484, 2004.
- LÓPEZ, O. V.; GARCIA, M. A.; ZARITZKY, N. E. Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 73, 573–581, 2008.
- MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 23, 14/12/2005. Site: <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=1141329604>. Acesso: 23/10/2018.
- MARCON, M.J.A. Proposta para o mecanismo de expansão do polvilho azedo com base nas características físico-químicas. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de ciências dos alimentos, 2009.
- MCCREADY, R.M.; HASSID, W.F. The separation and quantitative estimation of amylose and amylopectin in potato starch. *Journal of the American Chemical Society*, 65, 1154, 1943.
- ORTIZ, C. M., DE MORAES, J. O., VICENTE, A. R., LAURINDO, J. B., MAURI, A. N. Scale-up of the production of soy (*Glycine max* L.) protein films using tape casting: Formulation of film-forming

suspension and drying conditions. *Food Hydrocolloids* 66 (2017) 110-117.

PARADA, Z.M.G.; SIRA, E.E.P. Evaluación fisicoquímica y funcional de almidones de yuca (*Manihot esculenta* Crantz) pregelatinizados y calentados com microondas. *Acta Científica Venezolana*, v. 54, p. 127-137, 2003.

SCHEIBE, A. S.; DE MORAES, J. O.; LAURINDO, J. B. . Production and Characterization of Bags from Biocomposite Films of Starch-Vegetal Fibers Prepared by Tape Casting. *Journal of Food Process Engineering*, v. 1, p. n/a-n/a, 2013.

SCHEIBE, A. S., MORAES, J. O., LAURINDO, J. B. Production and Characterization of Bags from Biocomposite Films of Starch-Vegetal Fibers Prepared by Tape Casting. *Journal of Food Process Engineering* Volume37, Issue5, October 2014, Pages 482-492.

SCHOCH, T.J.; LEACH, H.W. Determination of absolute density - liquid displacement. In: Whistler, R.L. ed. *Methods in Carbohydrate Chemistry*, 4, 101-103, 1964.

SCHMIDT, V. C. R.; PORTO, L. M.; LAURINDO, J. B.; MENEGALLI, F. C. Water vapor barrier and mechanical properties of starch films containing stearic acid. *Industrial Crops and Products (Print)*, v. 41, p. 227-234, 2013.

SCHMIDT, V. C. R.; BLANCO-PASCUAL, N.; TRIBUZI, G.; LAURINDO, J. B. Effect of the degree of acetylation, plasticizer concentration and relative humidity on cassava starch films properties. *Food Science and Technology [online]*. In press. . Epub Apr 19, 2018. ISSN 0101-2061.

WILHELM, H.M.; SIERAKOWSKIA, M.R.; SOUZAB, G.P.; WYPYCHC, F. Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*, v. 52, p. 101–110, 2003.

WILLIAMS, P.C.; KUZINA, D.F.; HLINKA, I.A. Rapid colorimetric procedure for estimating the amylose content of starches and flours. *Cereal Chemistry*, v. 7, n. 197, 412-420, 1970.

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE MALTODEXTRINA NO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO DE MANGABA

Antonio Jackson Ribeiro Barroso

Mestrando em Engenharia Agrícola, UFCG, Campina Grande-PB, tec.a.jackson@gmail.com

Francisco De Assis Cardoso Almeida

Professor Doutor, Departamento Engenharia Agrícola, UFCG, Campina Grande-PB, diassis@deag.ufpb.br

João Paulo De Lima Ferreira

1Mestrando em Engenharia Agrícola, UFCG, Campina Grande-PB, joaop_l@hotmail.com

Luzia Márcia De Melo Silva

3Doutoranda em Engenharia Agrícola, UFCG, Campina Grande-PB, dluziamarcia@yahoo.com; deise_castro01@hotmail.com; jsousamoraes@gmail.com

Deise Souza De Castro

Doutoranda em Engenharia Agrícola, UFCG, Campina Grande-PB, dluziamarcia@yahoo.com; deise_castro01@hotmail.com; jsousamoraes@gmail.com

Joselito Sousa Moraes

3Doutoranda em Engenharia Agrícola, UFCG, Campina Grande-PB, dluziamarcia@yahoo.com; deise_castro01@hotmail.com; jsousamoraes@gmail.com

Micheline Maria Da Silva Ribeiro

Especialista , bibliotecária, Faculdade Pitágoras, silva.michelinemaria@gmail.com

ocorrem no atlântico, florestas e cerrado. Possui grande potencial econômico devido às suas características nutricionais e sensoriais que possibilitam o seu consumo *in natura* ou processado na forma de polpa e gelados comestíveis. O estudo desenvolvido com mangaba adicionada de 0, 10, 20 e 30% de maltodextrina teve como objetivo a obtenção de mangaba em pó, pelo processo de liofilização, para aplicação e uso na indústria alimentícia como ingrediente de formulações ou mesmo como matéria-prima, podendo ser diluído em água para preparação de refresco, bem como desenvolver um produto com maior praticidade visando agregar valor e despertar maior interesse para a produção racional deste fruto. As análises realizadas no produto final apresentaram variações significativa quanto à utilização do agente carreador, podendo ser observado uma redução no teor de umidade e acidez e um aumento no pH, sendo o teor de umidade um fator importante para a conservação de produtos em pó.

PALAVRAS-CHAVE: fruto tropical, maltodextrina, secagem.

AGENT IN MANGABA CARRIER

LYOPHILIZATION

ABSTRACT: The mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes) is a fruit native to Brazil that occur in

RESUMO: A mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes) é uma fruta nativa do Brasil, que

the Atlantic, forests and savannas. It has great economic potential due to its nutritional and sensory characteristics that allow its use in fresh or processed into pulp and ices. The study developed with mangaba added 0, 10, 20 and 30% maltodextrin aimed to obtain mangaba powder by freeze-drying process for application and use in the food industry as formulations ingredient or as a raw material and may be diluted in water for refreshment preparation, as well as develop a product with greater convenience in order to add value and arouse greater interest for the rational production of this fruit. The analyzes of the final product showed significant variations on the use of maltodextrin, can be observed a reduction in moisture content and acidity and an increase in pH, moisture content being an important factor for conserving products in powder form.

KEYWORDS: tropical fruit, maltodextrin, drying.

INTRODUÇÃO

A busca por processos eficientes e de viabilidade econômica para a produção de alimentos que possam atender a uma demanda crescente por produtos saudáveis e de qualidade nutricional, tem sido foco de estudos e pesquisas para aumentar a disponibilidade e diversidade de produtos alimentícios nas gondolas de supermercados com menor custo e maior oferta durante todo o ano, pois os alimentos de origem vegetal são conhecidos por serem ricos em compostos bioativos e também por seu potencial nutracêutico, devido aos efeitos benéficos à saúde humana, além do seu valor nutricional (Sun-Waterhouse, 2011).

A mangabeira (*Hancornia speciosa* Gomes) é uma árvore frutífera nativa do Brasil, que ocorrem no atlântico, florestas e cerrado. Uma espécie que possui grande potencial econômico devido à qualidade de seus frutos, que são consumidos frescos ou usados na produção de sucos, doces e gelados cométiáveis (Moura *et al.*, 2011).

Cardoso *et al.* (2014) avaliando as propriedades físico-químicas da mangaba in natura determinaram os percentuais de lipídeos 1,7%, fibras 11,6%, carboidratos 2,3%, vitamina C 102,77 mg/100g e vitamina E 2.732,5µg/100g, mostrando assim a importância nutricional do consumo deste fruto.

Assim, estudo visa à produção de mangaba em pó para fins comerciais, podendo ser o produto dissolvido em água para elaboração de suco ou mesmo usado como ingrediente na preparação de alimentos como sorvetes e bebidas lácteas, além de apresentar uma nova alternativa de industrialização para a mangaba e, assim, aumentar o interesse para exploração racional com a criação de pomares e geração de emprego direto para os catadores (extrativistas) deste fruto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas (LAPPA) da Unidade Acadêmica de Engenharia

Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande-PB, sendo a matéria-prima adquirida na unidade experimental da Empresa Estadual de Pesquisa da Paraíba S/A (EMEPA) em João Pessoa-PB, cuja polpa possuía média de 89% de umidade.

Foram preparadas quatro formulações, sendo adicionado o agente carreador (maltodextrina DE10) de secagem nos percentuais de 0, 10, 20 e 30% para obter um produto que atenda aos padrões de qualidade da legislação para frutas liofilizadas. Essas formulações foram acondicionadas em formas plásticas e levadas ao freezer (-18 °C) para congelamento por 72 horas. Após o congelamento, o material foi disposto em bandejas e levado para o liofilizador, permanecendo no equipamento por 72 horas à temperatura de $-50 \pm 3^{\circ}\text{C}$ sob vácuo. Em seguida, a polpa liofilizada foi triturada em liquidificador Arno ClicLav Top com filtro, acondicionadas em embalagens flexíveis de polietileno laminadas até o momento da realização das análises físico-químicas, que foram realizadas em triplicata: acidez titulável, pH e umidade seguindo a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (Brasil, 2008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um dos parâmetros físico-químicos de qualidade a ser observado para o armazenamento de produtos em pó é o seu teor de umidade. Dessa forma, quando esse fator é bem controlado ou mesmo mantido dentro dos padrões de segurança, pode-se elevar a vida útil de um produto. Assim, a Tabela 1 apresenta os valores encontrados para a polpa liofilizada com diferentes percentuais de maltodextrina.

Parâmetros	Concentração de Maltodextrina			
	0%	10%	20%	30%
Acidez (g/100g)	5,36 ± 0,228	3,01 ± 0,030	2,02 ± 0,028	1,50 ± 0,043
Umidade	11,44 ± 0,337	4,81 ± 0,205	2,22 ± 0,194	1,16 ± 0,098
pH	3,71 ± 0,0216	3,83 ± 0,005	4,01 ± 0,000	4,13 ± 0,019
Rendimento %	13,11	22,20	30,33	36,13

Tabela 1 - Valores para a polpa liofilizada nas quatro concentrações de maltodextrina.

Conforme descrito na Tabela 1, os resultados de acidez foram maiores que o encontrado por Chaves *et al.* (2009) 1,5 g/100g com exceção da formulação a 30%, onde o resultado corrobora com o referido autor. Essa diferença pode estar relacionada com a adição do agente carreador que aumenta o conteúdo de massa e diminui assim a presença de ácido, devido à sua “diluição” ocasionando a redução da acidez, além do estágio de maturação das frutas.

Os dados obtidos justificam a importância da utilização de um agente carreador, tendo em vista que a produção do pó de mangaba a 0%, nesta pesquisa, apresentou

percentual de umidade acima de 5%, encontrando-se fora do padrão exigido na legislação, ao contrário das demais concentrações trabalhadas que apresentaram um menor conteúdo de umidade, estando em conformidade com o que preconiza a legislação.

Sabe-se que a secagem favorece a redução do teor de umidade que implica na alteração da a_w e conseqüentemente promove uma redução na perecibilidade do produto, desta forma os percentuais aqui determinados, com exceção da formulação a 0%, encontraram-se dentro dos padrões da legislação, enquanto Santos *et al.* (2012) encontraram em sua pesquisa para polpa de mangaba liofilização após 28 horas um teor de umidade de 20,69% e Chaves *et al.* (2009) após 24 horas determinaram um teor de umidade de 17% para o pó de mangaba, apresentando-se estes percentuais fora do padrão para frutas liofilizadas.

Os resultados de pH ficaram abaixo do valor encontrado por Chaves *et al.* (2009) 4,7 e acima do valor encontrado por Santos *et al.* (2012) 3,01, estando desta forma entre os resultados já encontrados em pesquisas anteriores e, na faixa de pH mínimo para o desenvolvimento da maioria das bactérias proporcionando assim um maior tempo de prateleira, pois a maioria das bactérias desenvolvem-se bem em $pH > 4,5$.

Assim, o uso de um agente carreador e a sua relação direta com o tempo de secagem é muito importante na obtenção de um pó de qualidade, bem como para o alcance de resultados que atendam à legislação, além exercerem influência direta no rendimento do processo.

CONCLUSÃO

Conclui-se, que o processo de liofilização reduziu o conteúdo de umidade e acidez e elevou o pH tornando-o menos ácido, culminando assim com a produção de mangaba em pó para consumo na forma de suco. Essa técnica vem a ser uma alternativa de processamento de frutos para fins comerciais, tendo em vista que o pó da mangaba apresentou valores de umidade que garantem a sua conservação sem alterações microbiológicas.

Proporciona ainda redução nos custos com o armazenamento e transporte, uma vez que minimiza as perdas nutricionais, reduz o volume total da matéria-prima submetida a esse processo e dispensa o uso de refrigeração no seu acondicionamento e transporte. Além de ser um produto natural e gerar renda para os catadores de mangaba.

AGRADECIMENTOS

Ao IFPE pela concessão de apoio ao primeiro autor.

REFERÊNCIAS

Cardoso, L. M.; Reis, B. L.; Oliveira, D. S.; Pinheiro-Sant'ana, H. M. Mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes) from the Brazilian Cerrado: nutritional value, carotenoids and antioxidant vitamins. *Fruits-Journal*, v. 69, p.89-99. 2014.

Chaves, A. S.; Cavalcanti MATA, M. E. R. M.; Duarte, M. E. M.; Sousa, S. de; Dias, V. S.; Cavalcanti, M. E. R. R. M.; Cavalcanti, A. S. R. R. M. VI Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. 2009. Disponível em: <http://pesquisa.ufcg.edu.br/anais/2009/cav/content/ciencias_agrarias_e_da_vida/Engenharia_Agricola/Aline_dos_Santos.doc>. Acesso em: 20 mai. 2016.

BRASIL. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 4ª ed. Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, Brasil, 1018p., 2008.

Santos, J. T. S.; Costa, F. S. C.; Soares, D. S. C.; Campos, A. F. P.; Carnelossi, M. A. G.; Nunes, T. P.; Júnior, A. M. O. Avaliação de mangaba liofilizada através de parâmetros físico-químicos. *SCIENTIA PLENA VOL. 8, NUM. 3* 2012

Moura, N. F.; Chaves, L. J.; Venkovsky, R.; Naves, R. V.; Aguiar, A. V.; Moura, M. F. Genetic structure of mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes) populations in the Cerrado region of central Brazil. *Bioscience Journal*, v. 27, n. 3, p. 473-481, 2011.

Sun-Waterhouse, D. The development of fruit-based functional foods targeting the health and wellness market: A review. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 46, p. 899–920. 2011.

OXIDAÇÃO DE DIFERENTES AÇÚCARES UTILIZANDO CATALISADOR DE PDPTBI/C

Fabiana dos Santos Lima

Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros” - FEI, São Bernardo do Campo - SP, Brasil.

João Guilherme Rocha Poço

Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros” - FEI, São Bernardo do Campo - SP, Brasil

RESUMO: Os açúcares têm sido muito utilizados como matéria-prima renovável para a síntese de produtos químicos de alto valor agregado. Dentre os produtos industriais que podem ser obtidos a partir de açúcares podem-se citar os ácidos glicônico, glicurônico e hialurônico que são obtidos a partir da glicose. Neste trabalho, a glicose foi submetida à oxidação catalítica com ar utilizando o catalisador Pd-Pt-Bi/C comercial. Foram variados o pH e a temperatura com o intuito de avaliar as melhores condições para a formação do ácido glicônico. Outros açúcares foram submetidos à oxidação catalítica com o intuito de avaliar o rendimento em ácidos. O consumo de hidróxido de sódio foi monitorado durante os ensaios e a conversão dos açúcares foi determinada por estequiometria. Observou-se que para a oxidação da glicose, o pH de reação ótimo se situa em torno de 9,5 e a temperatura ótima por volta de 55 °C, e ainda que o catalisador é efetivo na oxidação dos

açúcares arabinose, xilose, lactose e celobiose, o qual apresentou o melhor resultado, com uma conversão em torno de 73 %, porém, para a maltose, frutose e sacarose as conversões foram baixas nas condições estudadas.

PALAVRAS CHAVES: Oxidação catalítica. Ácido glicônico. Catalisador Pd-Pt-Bi/C.

ABSTRACT: Sugars have been widely used as a renewable feedstock for the synthesis of high value-added chemicals. Among the industrial products that can be obtained from sugars can be mentioned the acids gluconic, glucuronic and hyaluronic that are obtained from the glucose. In this work, the glucose was subjected to catalytic oxidation with air using the commercial Pd-Pt-Bi / C catalyst. The pH and temperature were varied in order to evaluate the best conditions for the formation of gluconic acid. Other sugars were submitted to catalytic oxidation in order to evaluate the acid yield. The consumption of sodium hydroxide was monitored during the tests and the conversion of the sugars was determined by stoichiometry. It was observed that for the oxidation of glucose the pH of the optimum reaction is around 9.5 and the optimum temperature is about 55 °C, and although the catalyst is effective in the oxidation of sugars arabinose, xylose, lactose and cellobiose, which presented the best result, with a conversion around 73 %, but for maltose,

fructose and sucrose the conversions were low in the studied conditions

KEYWORDS: Catalytic oxidation. Gluconic acid. Pd-Pt-Bi /C

1 | INTRODUÇÃO

Os sacarídeos têm sido amplamente utilizados como matéria-prima de produtos químicos, não só por serem provenientes de fontes renováveis e abundantes, mas também pelas inúmeras aplicações na síntese de importantes insumos químicos, alimentícios e farmacêuticos.

A sacarose e a glicose são os carboidratos mais importantes para a síntese de produtos orgânicos (Ferreira et al., 2009). Através da oxidação da glicose é possível obter os ácidos orgânicos glicônico e glicurônico. O ácido glicônico e o seu derivado gliconato de sódio são utilizados para prevenir a formação de precipitados indesejados na fabricação de bebidas e para realçar o sabor em alguns alimentos (Carvalho et al., 2005). O ácido glicurônico é considerado um produto químico muito valioso, utilizado na indústria química, alimentícia e farmacêutica. Outro produto obtido a partir da glicose é o ácido hialurônico, o qual é aplicado na formulação de cosméticos devido a sua propriedade antioxidante, na medicina encontra aplicações nos tratamentos de catarata e artrite, além de ser um precursor do ácido ascórbico ou vitamina C (Pan et al., 2014; Amaniampong et al., 2017).

No processo de oxidação catalítico, tradicionalmente são utilizados catalisadores heterogêneos para converter monossacarídeos e dissacarídeos em ácidos aldônicos (Chatterjee; Pong; Sen, 2015). Como exemplo pode-se citar a obtenção do ácido lactobiano a partir da lactose, que é um dissacarídeo, utilizando catalisadores Pd/BN (nitreto de boro), Pd/C ou Pd/Al₂O₃ (Mager et al., 2014).

A oxidação catalítica de carboidratos ocorre em pH entre 7 - 9, pois nessa faixa de pH, os ânions carboxilatos são facilmente adsorvidos na superfície do catalisador. Reações conduzidas em pH muito ácido faz com que o ácido carboxílico continue sendo fortemente adsorvido, promovendo mais reações de oxidação reduzindo a seletividade (Corma et al., 2007). Em contrapartida, nas reações conduzidas em pH muito elevado pode haver a degradação de açúcares como a lactose (Hendriks, 1991). Pham (2007) observou na oxidação da sacarose com H₂O₂ e catalisador tris(acetilacetato) de ferro a formação de ácido sacárico como produto primário, o qual, dependendo das condições reacionais pode ser ainda mais oxidado para outros ácidos, tais como ácido oxálico e ácido fórmico.

Diante das considerações anteriores, os açúcares são uma fonte promissora de produtos químicos de alto valor agregado, mas cuja conversão permanece um desafio. Nesse sentido, o presente trabalho apresenta uma metodologia para a oxidação catalítica de açúcares, utilizando um catalisador de Pd-Pt-Bi/C e ar como agente oxidante, com o objetivo de verificar a efetividade do catalisador frente a diferentes açúcares.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Oxidação catalítica de diferentes açúcares em ácidos

2.1.1 Materiais e equipamentos

Seguindo a metodologia de Lima (2016), realizaram-se experimentos com soluções de 120 g/L dos açúcares: glicose, sacarose, xilose, maltose, lactose, arabinose, celobiose (Merck®) e frutose (Sigma-Aldrich®).

Para cada experimento, utilizou-se 1,2 g/L do catalisador comercial Pd (4 %) – Pt (1 %) - Bi (5 %)/C (Evonik®). As reações foram realizadas em um reator de vidro de parede dupla termostatizado de 500 mL, equipado com um agitador mecânico.

O pH da solução no reator foi medido continuamente por um pHmetro (in-situ) e mantido a um valor de pH constante, através da adição contínua de NaOH 2M por meio de uma bureta ligada ao reator durante a reação. A Figura 1 mostra um arranjo experimental utilizado nos ensaios.

A reação foi conduzida em pressão atmosférica ($0,921 \pm 0,015$ atm) com ar introduzido na solução sob fluxo constante através de um difusor, a vazão de gás foi medida por um rotâmetro. A temperatura foi mantida constante através de um banho termostático ligado ao reator.



- Notas:
- 1- Agitador;
 - 2- Reator Batelada de vidro;
 - 3- Bomba dosadora;
 - 4- Bureta de vidro de 50 mL;
 - 5- Banho termostático;
 - 6- Medidor de pH;
 - 7- Rotâmetro para controle de vazão de ar;

Figura 1 – Aparato do sistema reacional para ensaios de oxidação

Para a oxidação de cada açúcar, foi adicionado ao reator a sua respectiva solução, em seguida, ajustaram-se a temperatura em 55 °C e a taxa de agitação em

2030 ± 50 rpm. O pH foi mantido em 9,5 com a adição da solução de NaOH 2M que neutralizava os ácidos formados. O início do experimento ocorreu após a adição do catalisador e o término após 70 minutos de reação, quando o ar era desligado e o catalisador retirado da solução por filtração.

O rendimento (R) em ácidos foi estimado com base na alimentação de NaOH adicionado para manter o pH constante (Equação 1):

$$R = \frac{\text{número de mols de NaOH reagidos}}{\text{número de mols de açúcar inicial} + \text{número de sacarídeos componentes do açúcar}} \times 100 \quad (1)$$

2.2 Oxidação catalítica da glicose em ácido glicônico

Adicionalmente para a glicose avaliaram-se outras condições de pH e temperatura com o intuito de verificarmos a seletividade e rendimento em ácido glicônico. Os experimentos foram conduzidos em pH de 8,5; 9,5 e 10,5 em dois níveis de temperatura (55 e 60 °C), seguindo a mesma metodologia do estudo da conversão dos diferentes açúcares, para comparação no tratamento dos dados.

2.2.1 Caracterização dos produtos

Como estratégia de caracterização dos produtos aplicou-se a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e para a determinação de glicose remanescente (não reagida) aplicou-se a espectrofotometria e um sistema enzimático, seguindo a metodologia (Bergmeyer, 1986; Lima, 2016).

Para as análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) utilizaram-se: Cromatógrafo Shimadzu® constituído por bombas LC-20AD, detector de Índice de Refração RID-10A, detector UV SPD-20A, forno para coluna CTO-20A, controlador CBM-20A e sistema de aquisição de dados. Para quantificar o ácido glicônico produzido utilizou-se um detector UV/VIS e o detector de índice de refração para quantificar o teor de frutose. A coluna utilizada foi a Aminex® HPX-87H de dimensões 300 mm x 7,8 mm e como fase móvel utilizou-se ácido sulfúrico 0,005 mol/L com modulo de eluição isocrático. As condições operacionais foram: a) fluxo de 0,6 mL/minuto; b) temperatura do forno (coluna) e dos detectores de 50 °C; c) volume de injeção de 20 µL; d) tempo de corrida de 20 - 25 minutos; e) comprimento de onda de 210 nm no detector de UV.

Para a determinação da glicose presente em cada amostra utilizou-se a técnica de espectrofotometria com um sistema enzimático, no qual, a glicose presente na amostra é oxidada a ácido glicônico e peróxido de hidrogênio com a reagente Glicose Liquiform Labtest®. Utilizou-se um espectrofotômetro Quimis® Modelo C798U, recomendado para análises quantitativas na região do ultravioleta. As leituras da absorvância foram realizadas no espectrofotômetro ajustado para 505 nm.

2.2.2 Cálculos

A formação de ácido glicônico/gliconato de sódio foi estimada com base no consumo de NaOH. A conversão estequiométrica (X_{AGe}) da glicose a ácido glicônico (Equação 4) foi inicialmente calculada supondo a completa conversão da glicose consumida em ácido glicônico (Equações 2 e 3).



$$X_{AGe} = \frac{\text{número de mols de NaOH reagidos}}{\text{número de mols de glicose inicial}} * 100 \quad (4)$$

A conversão real da glicose (X_{Gr}) a outros ácidos foi calculada através da concentração de glicose não reagida obtida por espectrofotometria (Equação 5) e a conversão real da glicose (XAG_r) em ácido glicônico, conforme a Equação 6.

$$X_{Gr} = \frac{\text{número de mols de glicose reagidos}}{\text{número de mols de glicose inicial}} * 100 \quad (5)$$

$$XAG_r = \frac{\text{número de mols de ácido glicônico formado}}{\text{número de mols de glicose inicial}} * 100 \quad (6)$$

O rendimento real (Y_{AG}) de ácido glicônico foi calculado através da concentração de ácido glicônico obtida por cromatografia (HPLC), conforme apresentado na Equação 7. O rendimento (Y_{AG}) é uma grandeza que permite avaliar a seletividade da formação de ácido glicônico.

$$Y_{AG} = \frac{\text{número de mols de Ácido glicônico formado}}{\text{número de mols de glicose reagida}} * 100 \quad (7)$$

O cálculo da seletividade em ácido glicônico em relação aos ácidos ($S_{AG/H}$), formados na conversão de glicose foi avaliado pela Equação 8.

$$S_{AG/H} = \frac{X_{AGr}}{X_{AGe}} * 100 \quad (8)$$

Neste estudo avaliou-se a incerteza originada a partir de cada operação do experimento e depois as mesmas foram combinadas conforme as operações aritméticas envolvidas, seguindo a metodologia recomendada pela literatura (Skoog, 2003, Harris, 2010).

A Figura 2 apresenta resumidamente as incertezas de cada etapa dos experimentos.

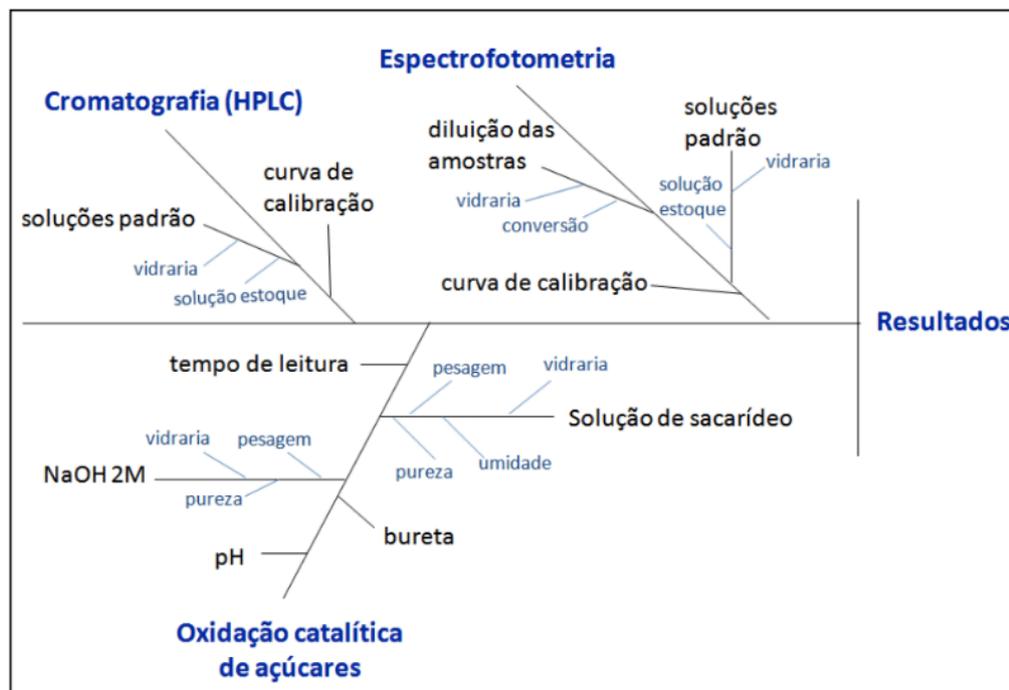


Figura 2. Diagrama de causa e efeito para as estimativas das incertezas.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Oxidação catalítica de diferentes açúcares em ácidos

Nas condições estudadas, o catalisador Pd-Pt-Bi/C demonstrou atividade que varia conforme o tipo de açúcar (Figura 3). Dentre os dissacarídeos composto por duas hexoses, a ordem de rendimentos em ácidos decresce na ordem celobiose, lactose, maltose e sacarose. Mager et al. (2014) mostra que a celobiose, primeiro se hidrolisa à duas moléculas de glicose que por sua vez são oxidadas a ácido glicônico. A maltose composta também por duas glicoses mostrou rendimento mais baixo. A lactose, composta por glicose e galactose mostrou rendimento intermediário entre celobiose e maltose. A sacarose que é composta por frutose e glicose apresentou rendimento quase nulo. Entre os monossacarídeos, a xilose e arabinose (pentoses), e a glicose (hexose) apresentaram rendimentos em ácidos intermediários, em torno de 59%, enquanto que a frutose (pentose) mostrou um rendimento em ácidos bastante inferior.

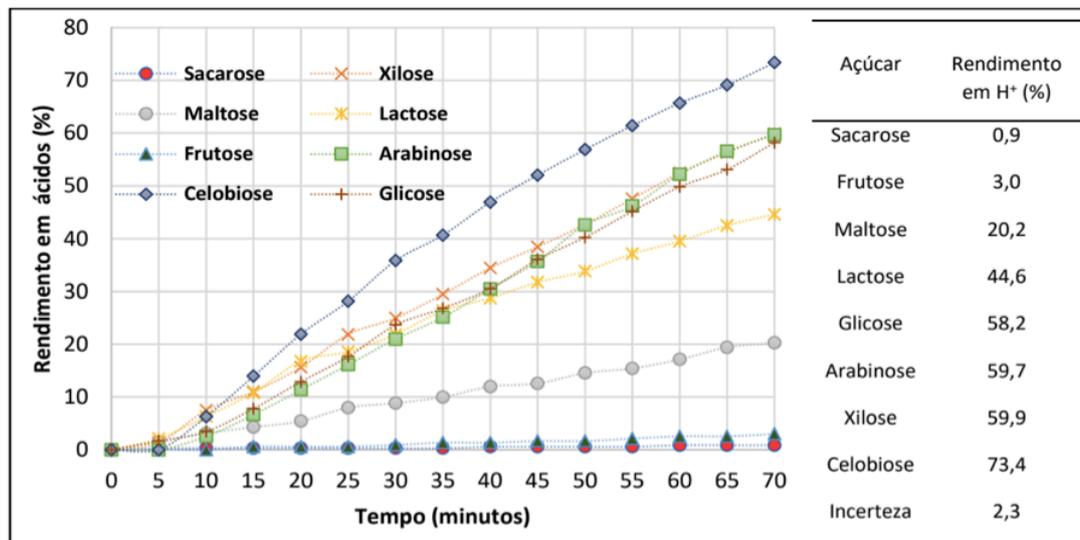


Figura 3 – Rendimento em ácidos ao longo do tempo para cada tipo de açúcar.

Conforme Zhang (2016) catalisadores de paládio são mais seletivos para açúcares com seis carbonos (hexoses) como a glicose, porém são menos seletivos na oxidação de açúcares com cinco carbonos (pentoses) como a arabinose, com exceção da xilose. Em contrapartida, os catalisadores de platina exibem o comportamento inverso. Neste trabalho, no qual o catalisador possui ambos elementos (Pd e Pt) observou-se rendimentos semelhantes para os monossacarídeos citados. Segundo esse autor, a oxidação dos açúcares depende da acessibilidade do agente oxidante ao grupo carbonila explicando desse modo o comportamento da frutose e a sacarose. O rendimento em ácidos observado para a frutose poderia ser fruto da isomerização de frutose em glicose que é observada e posterior oxidação dessa (Lima, 2016).

3.2 Oxidação catalítica da glicose em ácido glicônico

Com base nos resultados das reações realizadas com soluções de glicose pura, ficou evidente que as condições ótimas para a oxidação catalítica foram em pH 9,5 e 55 °C (Tabela 1), por apresentar a maior concentração de ácido glicônico, rendimento e seletividade.

Concentração inicial (g.L ⁻¹)	Condições		Concentração final (g.L ⁻¹)			X _{Gr} (%)	Y _{AG} (%)	S _{AG/H} (%)
	pH	T (°C)	AG	Glic	Frut			
120	8,5	55	32,30	21,02	-	76,65	38,65	39,54
120	8,5	60	47,75	20,50	-	77,29	56,52	58,83
120	9,5	55	66,58	21,08	-	76,79	78,86	83,98
120	9,5	60	63,84	14,79	-	83,57	70,06	78,13
120	10,5	55	57,37	11,12	30,69	87,83	59,04	75,31

120	10,5	60	47,11	10,68	27,47	88,16	43,15	57,65
-----	------	----	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabela 1. Resultados da oxidação catalítica

Nota: Glic (glicose), Frut (Frutose), AG (ácido glicônico), T (temperatura); X_{GR} (conversão da glicose), Y_{AG} (Rendimento da glicose em ácido glicônico), $S_{GA/H+}$ (seletividade em ácido glicônico em relação a outros ácidos); $C_{Pd-Bi-Pt/C}$ 1,2 g/L; Tempo de reação 70 minutos. Incertezas máximas absolutas: concentração de ácido glicônico 1,56 g/L, glicose 1,11 g/L e frutose 3,23 g/L; X_{GR} 2,31 %, Y_{AG} 3,64 %, $S_{AG/H}$ 2,92 %.

Os dados obtidos nas reações com glicose apontaram a formação de frutose, detectada por HPLC nos produtos das reações conduzidas somente em pH de 10,5. Outros autores também destacaram a mesma ocorrência em seus estudos de oxidação catalítica da glicose, apesar de terem utilizados diferentes catalisadores, concordam que reações conduzidas em pH acima de 9,5 favorece a formação de subprodutos (Hermans e Devillers, 2002; Önal, 2004; Fukuda, Ohnaka e Saito, 1989).

Conforme visto anteriormente, um dos subprodutos da reação com glicose pura é a frutose (Fukuda, Ohnaka e Saito, 1989). Essa hipótese é corroborada tendo por base um mecanismo apontado em literatura recente (Trinh, Chethana, Mushrif, 2015), que mostra a possibilidade da isomerização em superfícies Pd e Pt que são os principais componentes do catalisador utilizado neste estudo.

3.2.1 Modelo matemático do processo e análise preliminar da cinética da reação de oxidação.

A alta seletividade permitiu realizar uma estimativa da ordem da reação. O modelo matemático do processo de oxidação de açúcar parte do princípio que o processo macroscópico é governado por duas reações, a oxidação da glicose e a neutralização do ácido glicônico formado, conforme Equações 9 e 10:



A primeira reação é lenta comparada com a segunda, o que seria o mesmo que considerar que a velocidade de consumo de NaOH é diretamente proporcional à velocidade de oxidação de glicose, visto que a adição de NaOH visa manter o pH do meio reacional constante. Dessa forma a reação global pode ser escrita conforme a Equação 11:



Considerando que a concentração de oxigênio na fase líquida do reator é constante e sendo a adição da solução de NaOH (2 M) realizada via bureta ao reator, o melhor modelo para o desenvolvimento do balanço molar do processo é o de batelada alimentada, conforme Equações 12, 13 e 14 (Fogler, 2012).

Balanço da glicose:

$$\frac{dN_G}{dt} = \frac{d(C_G \cdot V)}{dt} = V \frac{dC_G}{dt} + C_G \frac{dV}{dt} = r_G \cdot V \quad (12)$$

Sendo:

$$\frac{dV}{dt} = v_i \therefore V = V_0 + v_i \cdot t \quad (13)$$

Então:

$$\frac{dC_G}{dt} = \frac{-C_G \cdot v_i + r_G \cdot V}{V} = r_G - \frac{C_G \cdot v_i}{V} \quad (14)$$

Com N = número de mols;

C = concentração molar;

V = volume do reator no instante t;

V0 = volume inicial do reator;

v = vazão de alimentação da solução de NaOH;

rG = taxa ou velocidade de consumo de glicose.

O subíndice “0” significa condição inicial dentro do reator e “i” significa alimentação, conforme Equações 15, 16 e 17.

Balanço de NaOH:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{NaOH}}{dt} &= \frac{d(C_{NaOH} \cdot V)}{dt} = V \frac{dC_{NaOH}}{dt} + C_{NaOH} \frac{dV}{dt} \\ &= r_{NaOH} \cdot V + C_{NaOH_i} \cdot v_i \end{aligned} \quad (15)$$

Assim:

$$\frac{dC_{NaOH}}{dt} = r_{NaOH} + \frac{(C_{NaOH_i} - C_{NaOH}) \cdot v_i}{V} \quad (16)$$

Sendo:

$$r_G = k \cdot C_G^Y \cdot C_{O_2}^0 \quad (17)$$

Como a concentração de oxigênio pode ser considerada constante, pode-se escrever para uma dada massa de catalisador (m_{cat}) a Equação 18.

$$k^* = k \cdot C_{O_2}^0 \cdot m_{cat} \quad (18)$$

Sendo a velocidade de consumo de glicose conforme a Equação 19:

$$r_G = k^* \cdot C_G^Y \quad (19)$$

Por outro lado, a conversão (X_G) é apresentada conforme Equação 20:

$$X_G = \frac{N_{G0} - N_G}{N_{G0}} = \frac{C_{G0} \cdot V_0 - C_G \cdot V}{C_{G0} \cdot V_0} \quad (20)$$

$$\frac{dN_G}{dt} = r_G \cdot V = -N_{G0} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (21)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{r_G \cdot V}{N_{G0}} = \frac{k^* \cdot C_G^Y \cdot V}{N_{G0}} = \frac{k^* \cdot C_{G0}^Y \cdot (1-X)^Y \cdot V}{N_{G0}} \quad (22)$$

As Equações 13, 19 e 22 foram introduzidas em planilha eletrônica para calcular o valor de k e a ordem de reação Y utilizando-se os dados experimentais obtidos de uma reação conduzida em pH 9,5 e 55 °C de uma solução de glicose e frutose equimolar (120 g/L de cada), que foi selecionada para este cálculo devido à alta seletividade obtida, evitando-se assim o efeito das reações paralelas (Lima, 2016).

A diferença F_{obj} (Equação 23) entre a conversão experimental (X_E) e a conversão calculada (X_C) pelo modelo apresentados nas Equações 12 a 22, foi minimizada usando o Solver[®] contido na planilha Excel[®]:

$$F_{obj} = (X_E - X_C)^2 \quad (23)$$

A Figura 4 apresenta o gráfico de paridade entre os valores da conversão experimental e os da conversão calculada pelo modelo mostrando a boa qualidade obtida do ajuste.

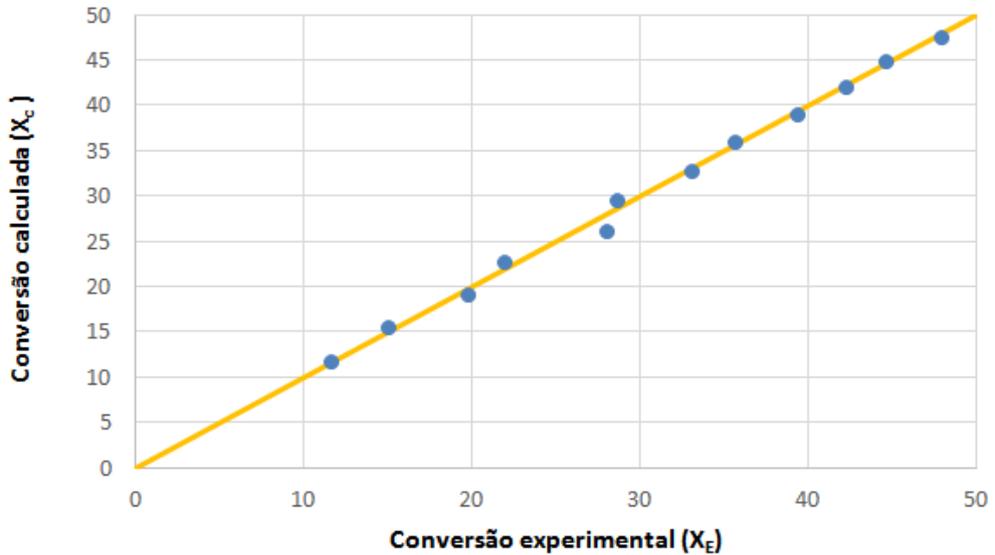


Figura 4. Gráfico de paridade entre X_E x X_C

O valor da ordem observada para a glicose foi de $Y = 0,7368$ e o valor da constante de velocidade composta $k^* = k \cdot CO_2 \cdot C_{cat} = 0,0073565$. O valor fracionário indica que o mecanismo da reação é mais complexo que a lei de velocidade elementar sugerida pela Equação 17.

Na literatura (Beltrame et al., 2006) propuseram que o melhor mecanismo para a reação de oxidação de glicose usando ouro coloidal como catalisador seria do tipo Eley-Rideal, na qual a glicose adsorvida seria oxidada por oxigênio que não estaria adsorvido no catalisador (Equação 24). Observaram que a ordem de reação para o oxigênio é unitária. Para esses autores o mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) não ajustou bem os dados como relatado para o catalisador de Pt/C.

Para a reação entre glicose e oxigênio adsorvidos no catalisador (Equação 23), o modelo de LHHW é o que seria adequado para o mecanismo proposto (Önal, Yücel et al., 2004). Além desses dois modelos cinéticos, o modelo do tipo Mars van Krevelen (MVK) também poderia ser utilizado para explicar o mecanismo proposto (Besson e Pierre, 2003), apresentado na Equação 26.

$$r = \frac{k \cdot C_{cat} \cdot K_G \cdot C_G \cdot K_{O_2} \cdot C_{O_2}}{(1 + K_G \cdot C_G + K_{O_2} \cdot C_{O_2})^2} \quad (24)$$

$$r = \frac{k \cdot C_{cat} \cdot K_G \cdot C_G \cdot C_{O_2}}{1 + K_G \cdot C_G} \quad (25)$$

$$r = \frac{v_G \cdot k_{O_2} \cdot k_G \cdot C_{O_2} \cdot C_G}{k_{O_2} \cdot C_{O_2} + v_G \cdot k_G \cdot C_G} \quad (26)$$

Para determinar o melhor mecanismo recomenda-se realizar um planejamento

experimental apropriado para esse fim.

4 | CONCLUSÕES

Catalisadores contendo paládio, platina e bismuto suportados em carbono são tradicionalmente referenciados na literatura como catalisadores para oxidação da glicose para a obtenção de ácidos, como por exemplo, o ácido glicônico, com altas taxas de conversão. Neste trabalho, a partir da glicose foram obtidos rendimentos da ordem de 79 % a ácido glicônico nas condições (pH 9,5; 55 °C), considerada a condição ótima.

Além disso, pode-se verificar que o catalisador Pd-Pt-Bi/C, usualmente empregado na oxidação de glicose a ácido glicônico, é capaz de realizar a oxidação de vários outros açúcares (mono e dissacarídeos). Considerando rendimento em ácidos formados por unidade de sacarídeo componente do açúcar testado, a ordem de atividade mostrada por esse catalisador para os açúcares testados é: celobiose > xilose, arabinose, glicose > lactose > maltose > frutose > sacarose. Outras análises são necessárias para identificar os produtos formados e as melhores condições de reação para cada açúcar.

REFERÊNCIAS

- AMANIAMPONG, P. N., KARAM, A., TRINH, Q. T., XU, K., HIRAO, H., JÉRÔME, F., CHATEL, G. **Selective and Catalyst-free Oxidation of d-Glucose to D-Glucuronic acid induced by High-Frequency Ultrasound**. Scientific Reports, v. 7, p. 40650, 2017.
- BELTRAME, Paolo et al. **Aerobic oxidation of glucose: II. Catalysis by colloidal gold**. Applied Catalysis A: General, v. 297, n. 1, p. 1-7, 2006.
- BERGMEYER HU. **Methods of Enzymatic Analysis**, Vol VI (VCH, Deerfield Beach, 1986) p.178
- BESSON, M.; GALLEZOT, P. **Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions**. Catalysis Today, [S.l.], v.81, p. 547–559, 2003.
- CARVALHO, W., SILVA, D. D. V., CANILHA, L., MANCILHA, I. M. **Aditivos alimentares produzidos por via fermentativa parte I: ácidos orgânicos**. Rev. Analytica, [S.l.], v. 18, p. 70-76, 2005.
- CHATTERJEE, C.; PONG, F.; SEN, A.. **Chemical conversion pathways for carbohydrates**. Green Chem., v. 17, n. 1, p. 40-71, 2015.
- CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. **Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals**. Chem. Rev., v. 107, n. 6, p. 2411-2502, 2007.
- FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. **Potentiality and opportunity in the chemistry of sucrose and other sugars**. Quim. Nova, [S.l.], v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.
- FOGLER, H. S. **“Elements of chemical reaction engineering.”** (2012).
- FUKUDA, S.; OHNAKA, S.; SAITO, H. **Process for producing gluconic acid**. United States patent

US 4.843.173, 27 jun. 1989

HARRIS DC. **Quantitative Chemical Analysis**. 10 (W. H. Freeman and Company, New York, 2010).

HENDRIKS, H. E. J. **Selective catalytic oxidations of lactose and related carbohydrates**. 1991. Tese de Doutorado. Doctoral thesis, Technische Univ. Eindhoven, Netherlands.

HERMANS, Sophie; DEVILLERS, Michel. **On the role of ruthenium associated with Pd and/or Bi in carbon-supported catalysts for the partial oxidation of glucose**. Applied Catalysis A: General, v. 235, n. 1-2, p. 253-264, 2002.

LIMA, F. S. **Oxidação Catalítica de Açúcares**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário da FEI para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química. S.B. do Campo, 2016.

MAGER, N., MEYER, N., LÉONARD, A. F., JOB, N., DEVILLERS, M., HERMANS, S. **Functionalization of carbon xerogels for the preparation of palladium supported catalysts applied in sugar transformations**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 148, p. 424-435, 2014.

ÖNAL, Yücel et al. **Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts**. Journal of Catalysis, v. 223, n. 1, p. 122-133, 2004.

PAN, N. C., VIGNOLI, J. A., BALDO, C., CELLIGOI, M. A. P. C. **Ácido hialurônico: características, produção microbiana e aplicações industriais**. BBR-Biochemistry and Biotechnology Reports, v. 2, n. 4, p. 42-58, 2014.

PHAM, T. H., DINH, T. H. H., DÀO, V. T., EICHINGER, K. **Liquid phase oxidation of sucrose with H₂O₂ and iron tris (acetylacetonate) as catalyst**. J. Chem., Vol. 45 (1), P. 92 - 96, 2007.

SKOOG DA et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. (Cengage Learning 8th, Belmont, 2003).

TRINH, Q.T.; CHETHANA, B. K.; MUSHRIF, S. H. **Adsorption and Reactivity of Cellulosic Aldoses on Transition Metals**. The Journal of Physical Chemistry C, [S.l.], v. 119, n. 30, p. 17137-17145, 2015.

ZHANG, X.; WILSON, K.; LEE, A. F. **Heterogeneously catalyzed hydrothermal processing of C5–C6 sugars**. Chem. Rev., v. 116, n. 19, p. 12328-12368, 2016.

PROSPECÇÃO DE FUNGOS FILAMENTOSOS DO BIOMA CAATINGA COM POTENCIALIDADE PARA PRODUÇÃO DE QUITINASE

José Renato Guimarães

Universidade Federal de São Carlos,
Departamento de Engenharia Química
São Carlos – São Paulo

Kaíque Souza Gonçalves Cordeiro Oliveira

Universidade Federal de São Carlos,
Departamento de Engenharia Química
São Carlos – São Paulo

Eudocia Carla Oliveira de Araújo

Universidade Estadual da Paraíba, Departamento
de Ciência e Tecnologia Ambiental
Campina Grande – Paraíba

Maria Lúcia da Silva Cordeiro

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Departamento de Bioquímica
Natal – Rio Grande do Norte

Isabella da Rocha Silva

Universidade Federal de Campina Grande,
Unidade Acadêmica de Engenharia de
Biotecnologia e Bioprocessos
Sumé – Paraíba

Ranoel José de Sousa Gonçalves

Universidade Federal de Campina Grande,
Unidade Acadêmica de Tecnologia do
Desenvolvimento
Sumé – Paraíba

comerciais para produção de metabolitos secundários, dentre os quais se destaca os fungos entomopatogênicos. Nesse contexto, esta pesquisa buscou verificar a existência de variabilidade genética para a produção de quitinase em isolados fúngicos pertencentes à coleção de fungos filamentosos da caatinga. Avaliando o crescimento celular dos genótipos na presença de quitina, bem como quantificando o Índice Enzimático (IE) por meio do Método de Difusão em Gel de Ágar, onde o valor superior a dois classificou os isolados fúngicos como promissores para produção de quitinase. Dentre os 117 isolados fúngicos apenas 45,3% apresentaram perfil de crescimento. O efeito significativo que mostra a atividade quitinolítica dos isolados fúngicos, indica existência de variabilidade genética e sugere situação favorável para a seleção desses genótipos. Verificou-se, pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade, a formação de três grupos de genótipos com aptidões distintas sendo o CDSA097, CDSA098 e CDSA111 aqueles que apresentaram maior desempenho para variável resposta em estudo.

PALAVRA-CHAVE: prospecção; isolados fúngicos; quitina; genótipos.

ABSTRACT: The caatinga represents an increasing potential for the sector of the prospection of microorganisms with commercial

RESUMO: A caatinga representa uma crescente potencialidade para o setor da prospecção de microrganismos com características

characteristics for the production of secondary metabolites, among which the entomopathogenic fungi. In this context, this research sought to verify the existence of genetic variability for the production of chitinase in fungal isolates belonging to the collection of filamentous fungi of the caatinga. Evaluating the cell growth of the genotypes in the presence of chitin, as well as quantifying the Enzymatic Index (EI) by means of the Agar Gel Diffusion Method, where the value superior to two classified the fungal isolates as promising for chitinase production. Among the 117 fungal isolates, only 45.3% presented a growth profile. The significant effect that shows the chitinolytic activity of the fungal isolates, indicates the existence of genetic variability and suggests a favorable situation for the selection of these genotypes. It was found, by the Scott-Knott test at 5% probability, the formation of three groups of genotypes with different aptitudes with CDSA097, CDSA098 and CDSA111 being the ones that presented the highest performance for variable in the study.

KEYWORDS: prospection; fungal isolates; chitin; genotypes.

1 | INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os fungos vêm se destacando graças a seu enorme potencial em produzir uma infinidade de metabólitos, os quais apresentam diferentes aplicações biotecnológicas como produção de vacinas, enzimas, antibióticos, antifúngicos, anticancerígenos. Alguns podem apresentar maior potencial para a produção de certa enzima. Isso pode ser justificável pela existência de variabilidade genética neste reino para as diversas características. A maioria dos microrganismos produtores de quitinase são obtidos dos solos, principalmente, ricos em quitina. O principal critério utilizado para selecionar esses microrganismos é avaliar a sua capacidade em utilizar a quitina como única fonte de carbono (AZEVEDO & ARAÚJO, 2006; PAGNONCELLI, 2008; SANTOS, 2008).

As enzimas são proteínas produzidas por todos os organismos vivos. São catalisadores biológicos altamente específicos que aceleram as reações químicas, tais como digestão, respiração, metabolismo e manutenção de tecidos (FOOD INGREDIENTS BRASIL 2011). Atualmente a produção de enzimas movimenta anualmente bilhões de dólares. Segundo Sant'anna Júnior (2001) novas enzimas estão sendo descobertas a partir do trabalho conjunto de equipes de diferentes linhas de pesquisas vinculado às áreas de Microbiologia, Bioquímica, Química, Engenharia Bioquímica, entre outras. Parceria que minimiza os custos vinculados à atividade industrial de produção de enzimas.

As enzimas mais utilizadas na indústria são as hidrolases, enzimas que catalisam a quebra de polímeros utilizando a água (THIMOTEO, 2011). Dentre essas enzimas podemos citar: celulase (EC 3.2.1.4); quitinase (EC 3.2.1.14); β -manosidase (EC 3.2.1.25); glican-1,3- β -glicosidase (EC 3.2.1.75) entre outras.

As quitinases (EC 3.2.1.132) são enzimas glicosilhidrolase que catalisam a reação

de hidrólise das ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ presente nos polímeros de N-acetilglucosamina da estrutura da quitina. Em geral, as enzimas quitinolíticas podem ser classificadas em dois tipos: (i) endoquitinases (EC 3.2.1.14), hidrolisam a quitina de maneira aleatória nas ligações glicosídicas internas, liberando oligossacarídeos de diferentes tamanhos; (ii) exoquitinases, atuam de maneira progressiva pela extremidade reductora da quitina, liberando quitobiose e N-acetilglucosamina (SAITO *et al.*, 1999; RAST *et al.*, 2003; YOUNG *et al.*, 2005; RAMIREZ *et al.*, 2011).

Diante do exposto, nota-se a grande importância de identificar e selecionar isolados fúngicos da Caatinga que apresentem potencial para a produção de quitinase. Avaliando a eficiência do método de seleção empregado, pela estimação dos coeficientes de variação genética, ambiental e da herdabilidade no sentido amplo para a determinação da atividade quitinolítica dos isolados fúngicos.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Fitossanidade do Semiárido (LAFISA), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campus Sumé, PB. No presente trabalho foi utilizada a quitina, cedida pelo Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO). Foram utilizados os 117 isolados fúngicos, pertencentes à Micoteca CDSA do laboratório de Microbiologia da Universidade Federal de Campina Grande.

Para o procedimento de conservação e ativação das células foi utilizado o meio de cultivo sólido básico BDA (20% de Batata, 1,8% de Dextrose e 1,5% de Ágar). A ativação ocorreu em placas de Petri em estufa a 28 °C durante 7 dias. Posteriormente, para analisar a tolerância (potencial em apresentar perfil de crescimento) e a hidrólise da quitina (parâmetro representado pelo halo de degradação) os isolados fúngicos foram cultivados em placas de Petri contendo meio sintético formulado com a presença de quitina (1% de quitina e 1,5% de Ágar) e incubados à temperatura de 28 °C durante 5 dias.

As placas contendo as colônias foram submetidas à coloração específica com solução contendo iodo (3,33 g L⁻¹) e iodeto de potássio (6,67 g L⁻¹) por 20 minutos. O halo de degradação representado pelo Índice Enzimático (IE) (Equação 1) foi avaliado como indicativo da capacidade de produção enzimática. Dessa forma, os isolados fúngicos que apresentaram IE superior a dois foram os que possuem melhor potencial para atividade quitinolítica extracelular.

$$IE = \frac{\text{diâmetro médio do halo de degradação}}{\text{diâmetro médio de formação de colônia}} \quad (1)$$

O delineamento experimental utilizado foi de blocos inteiramente casualizados

com três repetições. Cada placa correspondeu a uma repetição. Os tratamentos foram selecionados ao acaso sendo utilizado 30 dos 53 isolados fúngicos que foram capazes de crescer em meio sintético contendo quitina, dentre os 117 presentes na coleção. Os dados referentes ao IE foram submetidos à análise de variância, com os recursos do pacote computacional SAS. As médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Scott & Knott. A partir das esperanças dos quadrados médios das análises de variância, foram estimadas a herdabilidade no sentido amplo (h_a^2), as variâncias genéticas (σ_g^2), ambientais (σ_e^2) e o índice b, como mostra as Equações 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

$$h_a^2 = \frac{\sigma_{\xi}^2}{\sigma_{\xi}^2 + \sigma_e^2} \quad (2)$$

$$CV_{\xi}(\%) = \left(\frac{(\sigma_{\xi}^2)^{0,5}}{\mu} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$CV_e(\%) = \left(\frac{(\sigma_e^2)^{0,5}}{\mu} \right) \times 100 \quad (4)$$

$$b = \frac{CV_{\xi}}{CV_e} \quad (5)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Dentre os 117 isolados fúngicos apenas 45,3% apresentaram perfil de crescimento em meio de cultivo contendo quitina como fonte de carbono e indutora para a produção de quitinase (Tabela 1). Pelo teste do Índice Enzimático (IE), dentre os 10 genótipos selecionados ao acaso, 70% desses, além de expressarem perfil de crescimento, mostraram capacidade para produção de quitinase.

De acordo com os ensaios, pode-se verificar que houve efeito significativo para a atividade quitinolítica dos isolados fúngicos, indicando, assim, haver variabilidade genética entre eles (Tabela 2). A estimativa do coeficiente de variação ambiental (CV_e) foi aproximadamente 545% inferior ao coeficiente de variação genética ($CV_g = 15,18\%$ e $CV_g = 82,79\%$), resultando em valor da razão $b = CV_g/CV_e$, superior a 1,0. Além disso, a estimativa de herdabilidade no sentido amplo (h_a^2) foi alta (98,89%), o que reforça, mais uma vez, a alta variabilidade genética e também uma situação favorável para a seleção de isolados fúngicos com potencial para produção de quitinase.

Isolados fúngicos ¹			
CDSA01	CDSA35	CDSA83	CDSA105
CDSA02	CDSA49	CDSA85	CDSA106

CDSA06	CDSA50	CDSA86	CDSA107
CDSA07	CDSA54	CDSA87	CDSA109
CDSA08	CDSA56	CDSA88	CDSA110
CDSA10	CDSA61	CDSA90	CDSA111
CDSA11	CDSA62	CDSA92	CDSA112
CDSA12	CDSA68	CDSA93	CDSA113
CDSA13	CDSA70	CDSA96	CDSA114
CDSA17	CDSA73	CDSA97	CDSA115
CDSA18	CDSA74	CDSA98	CDSA116
CDSA20	CDSA78	CDSA100	-
CDSA22	CDSA79	CDSA101	-
CDSA23	CDSA81	CDSA103	-

Tabela 1. Isolados fúngicos pertencente à coleção do Biolab do CDSA/UFCG que apresentaram crescimento em meio contendo quitina como fonte de carbono. UFCG, Sumé, PB, 2015.

Fontes de variação	GL	Índice Enzimático
Blocos	2	0,3293
Genótipos	9	146,8240**
Erro	18	1,6274
Média (μ)		8,40
CV_e (%)		15,18
CV_g (%)		82,79
$b = CV_g / CV_e$		5,45
h_a^2 (%)		98,89

Tabela 2. Resumo da análise de variância para o índice enzimático de isolados fúngicos. Onde CV_e , coeficiente de variação ambiental; CV_g , coeficiente de variação genético; índice b, CV_g / CV_e ; e, h_a^2 , herdabilidade no sentido amplo. ^{ns}Não significativo. * e ** Significativo a 5% e 1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste de F.

Por meio das análises do IE pôde-se evidenciar, pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade, a formação de quatro grupos de genótipos com aptidões distintas em sintetizar quitinase (Tabela 3). Dos 10 genótipos testados ao acaso, 70% apresentam potencial para produção de quitinase, pois suas médias estão acima do ponto de referência (IE \geq 2,0). Os genótipos CDSA097 (IE = 18), CDSA098 (IE = 17,67) e CDSA111 (IE = 14,83) foram aqueles que apresentaram maior desempenho para variável resposta em estudo, sendo enquadrados no primeiro grupo. O segundo grupo (representado pelo genótipo CDSA109, IE = 11,03) apresentou atividade quitinolítica em nível intermediário, enquanto os genótipos CDSA115 (IE = 7,57), CDSA114 (IE = 7,5) e CDSA113 (IE = 7,43) apresentaram resultado inferior aos demais citados acima. No entanto, ainda foi verificado um grupo cujos genótipos (CDSA110, CDSA106 e CDSA071) não atenderam os requisitos necessários exigido no presente trabalho.

Genótipos	IE
-----------	----

CDSA097	18,00a ⁽¹⁾
CDSA098	17,67a
CDSA111	14,83a
CDSA109	11,03b
CDSA115	7,57c
CDSA114	7,50c
CDSA113	7,43c
CDSA110	0,00d
CDSA106	0,00d
CDSA071	0,00d

Tabela 3. Produção de quitinase por meio de isolados fúngicos pertencente à coleção do Biolab do CDSA/UFCG, avaliados pelo índice enzimático (IE). UFCG, Sumé, PB, 2015. ⁽¹⁾Médias seguidas pela mesma letra pertencem ao mesmo grupo, pelo teste de Scott-Knott, a 5% de probabilidade de erro.

De maneira geral, quando consideramos todos os 117 isolados fúngicos da coleção, 5,98% dos genótipos foram selecionados como potenciais produtores da enzima quitinase. É importante evidenciar que nesta coleção os isolados fúngicos não foram identificados segundo a taxonomia e com isso os presentes resultados evidenciados pelo teste de Scott-Knott, a 5% de probabilidade podem indicar a presença de 4 grupos distintos com genótipos pertencentes ao mesmo gênero e espécie. Isso leva ao questionamento quanto à presença de variabilidade genética na população em estudo, pois os 10 genótipos analisados podem ser reduzido, no mínimo, há apenas 4 classificados fúngicos.

4 | CONCLUSÕES

- A relação entre a estimativa do coeficiente de variação genética e ambiental e a herdabilidade no sentido amplo foram altas para o índice enzimático, demonstrando a eficiência do método empregado para a seleção de genótipos com maior potencial para produção de quitinase.
- De maneira geral, quando consideramos todos os 117 isolados fúngicos da coleção 5,98% dos genótipos foram selecionados como potenciais produtores da enzima quitinase.
- Os isolados fúngicos CDSA097, CDSA098 e CDSA111 foram selecionados para estudos que possam promover a otimização do processo de produção da enzima quitinase.

REFERÊNCIAS

AZEVEDO, J. L.; ARAÚJO, W. L. **Diversidade e aplicações de fungos endofíticos isolados de plantas tropicais**. In: GANGULI, B. N.; DESMUCH, S. K. *Fungi: Multifaceted Microbes New Delhi*: Anamaya Publication, p. 189-207, 2006.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. **Enzimas: Natureza e Ação nos Alimentos**. n. 16, p. 26-37. 2011. Disponível em: <www.revista-fi.com>. Acesso em: 20 fevereiro de 2017.

PAGNONCELLI, M. G. B. **Estudo do mecanismo de produção de oligossacarídeos com atividades nutracêuticas a partir da quitosana por hidrólise enzimática com processo fermentativo simultâneo.** Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 118 p., 2008.

RAMIREZ, C. C.; SALCIDO, N. M. F. S; CANO, R. D. P.; RODRIGUEZ, T. O.; CORONA, J. E. B. **Potencial de los quitos-oligosacáridos generados de quitina y quitosana.** Actauniversitaria. v. 21, p. 14-21, 2011.

RAST, D. M., BAUMGARTNER, D., MAYER, C., HOLLENSTEIN, G. O. **Cell wall associated enzymes in fungi.** Phytochem. v. 64: p. 339-366, 2003.

SAITO, J., KITA, A., HIGUCHI, Y., NAGATA, A. **Crystal structure of chitosanase from *Bacillus circulans* MHK1 at 1.6Å resolution and its substrate recognition mechanism.** J. Biol. Chem. v. 274, p. 30818-30825, 1999.

SANT'ANNA JUNIOR, G. L. **Produção de enzimas microbianas.** In: LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. (Coords.). Biotecnologia industrial - processos fermentativos e enzimáticos. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2001. p. 351-362.

SANTOS, J. B. **Melhoramento de plantas visando resistência à doenças.** Departamento de Biologia, Universidade Federal de Lavras. Lavras. 142 p. 2008.

THIMOTEO, S. S. **Isolamento e Caracterização Molecular de Três Quitinases de uma Biblioteca Metagenômica.** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em ciências, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 115 p. 2011.

YOUNG, V. L., SIMPSON, R. M., WARD, V. K. **Characterization of an exochitinase from *Epiphyaspostvittananucleopolyhedrovirus* (family *Baculoviridae*).** J. Gen Virol. v. 86, p. 3253-3261, 2005.

PROJETO CONCEITUAL E ANÁLISE ECONÔMICA PRELIMINAR DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DO AROMA DO SUCO DE ABACAXI

Bárbara Carlos Bassane

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Campus Gávea – RJ, Graduação em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química e de Materiais.

Rio de Janeiro – RJ

Marianna Rangel Antunes

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Campus Gávea – RJ, Graduação em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química e de Materiais.

Rio de Janeiro – RJ

Cecília Vilani

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Campus Gávea – RJ, Departamento de Engenharia Química e de Materiais.

Rio de Janeiro – RJ

Roberto Bentes de Carvalho

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus do Fundão - Escola de Química, Departamento de Processos Inorgânicos.

E-mail: rbcarvalho@eq.ufrj.br

Rio de Janeiro - RJ

RESUMO: Neste trabalho foi realizado um projeto conceitual e uma análise econômica preliminar de uma planta de pervaporação para recuperação do aroma do abacaxi. A partir dos documentos de engenharia confeccionados, foi realizada uma estimativa de investimento inicial total (CAPEX) necessário para implementação

do processo de pervaporação, utilizando o método de fatores multiplicativos variáveis. Para realizar a análise econômica, determinou-se: o preço de venda do aroma e todos os parâmetros relativos aos custos operacionais (OPEX) da planta, bem como as informações contábeis e de impostos. Com todos os dados levantados, construiu-se o Demonstrativo de Resultado do Exercício (DRE) e o Fluxo de Caixa (FC), considerando um horizonte de 15 anos de operação da pervaporação. Desta forma, foi possível calcular os indicadores econômicos principais, tais como: Valor Presente Líquido (VPL); Taxa Interna de Retorno (TIR); Payback Descontado (PBD), com todos mostrando a viabilidade econômica do projeto. O preço de venda do aroma mostrou-se competitivo em relação aos preços praticados no mercado. Por fim, foi feita uma análise de sensibilidade sobre o VPL das principais variáveis presentes no estudo econômico.

PALABRAS-CHAVE: pervaporação; aroma; abacaxi; análise; econômica.

ABSTRACT: In this work a conceptual project and a preliminary economic analysis of a pervaporation plant for recovery of pineapple flavor were carried out. Based on the engineering documents, a capital expenditure (CAPEX) was used to implement the pervaporation process using the variable multiplicative factors method.

In order to carry out the economic analysis, it was determined: the selling price of the flavor and all the parameters related to the operational costs (OPEX) of the plant, as well as accounting information and taxes. With all the data collected, the Income Statement of the Exercise (DRE) and the Cash Flow (FC) were constructed, considering a horizon of 15 years of operation of the pervaporation. In this way, it was possible to estimate the main economic indicators, such as: Net Present Value (NPV); Internal Rate of Return (IRR); Discounted Pay-back (PBD), with everyone showing the economic viability of the project. The selling price of the flavor was competitive in relation to the prices practiced in the market. Finally, a sensitivity analysis was performed on the NPV of the main variables present in the economic study.

KEYWORDS: pervaporation; flavor; pineapple; economic analysis.

1 | INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da indústria química no Brasil e, conseqüentemente dos negócios a ela associados, mostram-se bastante dependentes das importações. Esse fato ocorre em função do posicionamento das empresas nacionais estar voltado para produzir produtos de menor valor agregado. Uma alternativa para reverter esse cenário e fazer com que haja equilíbrio de toda a indústria é enfatizar a produção de artigos de alto valor agregado e investir em novas tecnologias capazes de serem integradas às indústrias já operantes. Nesse contexto, aromas e fragrâncias se mostram como insumos bastante competitivos (BAIN & COMPANY, 2016).

Dentre as estratégias convencionais usadas para recuperação de aromas, destacam-se a extração e a destilação. Mas, a evolução dos processos com membranas fez com que a pervaporação surgisse como uma alternativa promissora e mais vantajosa: sem uso de solvente; menores gastos energéticos; com elevado grau de pureza; e em temperaturas brandas, o que garante a manutenção das propriedades organolépticas do aroma (PEREIRA et al., 2006).

A Figura 1 representa esquematicamente o processo de pervaporação. No processo, o suco de abacaxi é aquecido e recirculado pela membrana, que possui camada seletiva densa e polímero base com afinidade pelos componentes voláteis presentes no suco. Realiza-se vácuo no outro lado da membrana, o que favorece a permeação, na fase vapor, dos compostos de interesse, sendo em seguida os mesmos condensados, dando origem ao aroma concentrado desejado (PEREIRA et al., 2006).

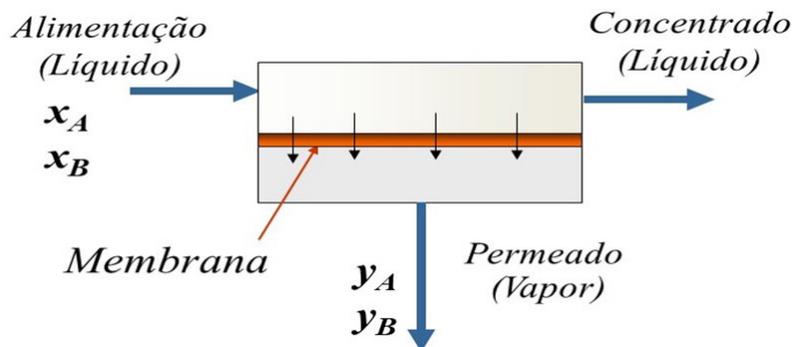


Figura 1: Representação Esquemática do Processo de Pervaporação.

Hoje, na literatura, os estudos relativos à pervaporação são majoritariamente conduzidos em escala de bancada, podendo-se constatar um déficit em relação à transposição desses resultados para escalas piloto e industrial. Essa transição requer a geração de dados adicionais e estudos de viabilidade econômica, como forma de avaliar a possibilidade de se construir um projeto competitivo ou não.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo preencher a lacuna existente entre as informações obtidas da literatura sobre dados experimentais em escala de bancada para recuperação de aromas e o estudo da viabilidade econômica do *scale-up* para uma planta piloto ou industrial.

2 | DOCUMENTAÇÕES PROJETO CONCEITUAL

O projeto conceitual de uma planta consiste na elaboração de documentos que possibilitarão o estudo preliminar de sua viabilidade técnico-econômica, de forma suficiente às definições das variáveis de entrada e saída necessárias (CHAUVEL et al., 2003).

A Figura 2 apresenta os documentos principais de engenharia gerados no presente trabalho. Todos os documentos foram confeccionados seguindo as normas vigentes e a metodologia de Projetos de Engenharia (TAMIETTI, 2009).

As Listas são formadas por conjuntos específicos de componentes do projeto, a fim de sintetizar e organizar o acesso às informações contidas em Desenhos ou Memoriais Descritivos, por exemplo.

Os Desenhos presentes no projeto conceitual representam graficamente o processo em estudo, em dois diferentes níveis de detalhamento. O Diagrama de Blocos é o desenho mais simples, sendo formado pelas tecnologias envolvidas, representadas por caixas sequencialmente ligadas, identificando as principais correntes de entrada e saída do processo, bem fluídos intermediários. Já o Fluxograma de Processo é um desenho mais detalhado, nele são representadas as tecnologias, com suas respectivas figuras pictóricas, bem como os equipamentos principais contidos no projeto, como bombas, tanques, trocadores de calor. Este Desenho apresenta ainda os balanços de massa e energia, especificados para cada corrente de processo e

identifica instrumentos e as malhas de controle principais do processo.

LISTAS	DESENHOS	MEMÓRIAS DE CÁLCULO	MEMORIAIS DESCRITIVOS
<ul style="list-style-type: none">• Documentos• Equipamentos	<ul style="list-style-type: none">• Diagrama de Blocos• Fluxograma de Processo (PFD)	<ul style="list-style-type: none">• Balanço de Massa e Energia• Bombas• Tanques• Análise Econômica	<ul style="list-style-type: none">• Processo• Análise Econômica

Figura 2: Documentos de Engenharia Gerados no Projeto Conceitual Desenvolvido.

As Memórias de Cálculo são, normalmente, documentos internos e de acesso restrito, que apresentam os cálculos necessários para obtenção das estimativas de dimensionamento e especificações dos equipamentos e tecnologias do projeto ou da análise econômica.

Os Memoriais Descritivos podem realizar detalhamentos dos passos e premissas adotados na elaboração de uma memória de cálculo. Tal documento pode também apresentar o escopo completo do processo, incluindo seus objetivos, dados de entrada e saída, a rota conceitual proposta, particularidades das tecnologias utilizadas, premissas adotadas, entre outras informações de caráter descritivo, imprescindíveis ao entendimento do projeto em sua totalidade.

3 | DADOS DO PROJETO E DA ANÁLISE ECONÔMICA

Para o dimensionamento do processo de pervaporação foram utilizados dados de bancada, utilizando como referência pesquisas científicas já realizadas, que indicam um fluxo permeado do aroma de suco de abacaxi de 0,24 Kg/h.m² (PEREIRA et al., 2006).

Com base em um estudo do mercado, definiu-se a capacidade da planta de aroma em 22.290,0 L/ano. O Preço de Venda do aroma foi fixado em R\$ 100,00/L.

Foi desenvolvido também um módulo com membranas de pervaporação, utilizando membranas densas de polidimetilsiloxano (PDMS), no formato de fibras ocas. Foi realizado um estudo econômico para determinar a melhor relação entre metro quadrado de membranas e volume do módulo, parâmetro construtivo conhecido como densidade de empacotamento.

As dimensões da tecnologia e dos equipamentos foram calculadas a partir dos documentos de engenharia confeccionados. Utilizou-se o método de fatores multiplicativos variáveis (CHAUVEL et al., 2003) para determinação do investimento inicial para montagem do projeto, fazendo cotações reais dos equipamentos principais, apresentados sempre em reais (R\$). O capital de giro foi determinado como um percentual desse investimento inicial calculado. O CAPEX, total de investimentos

necessários, seria a soma entre o investimento fixo e o capital de giro.

Todos os parâmetros relativos ao OPEX, contáveis e de impostos, foram determinados com base em experiência em projetos similares e em dados fornecidos pelo balanço de massa e energia do projeto. Alguns desses parâmetros: quantidade de operadores da planta e seus salários; os custos fixos e variáveis envolvidos; fundo de manutenção do equipamento; os custos de troca das membranas; premissas de depreciação; capacidade ocupada da planta; custo de oportunidade.

Com todos os dados levantados, construiu-se a DRE e o FC do projeto, considerando um horizonte de 15 anos de operação do equipamento de pervaporação. Desta forma, foi possível calcular os indicadores econômicos principais, tais como: VPL; TIR; PBD, seguindo os conceitos aplicados corriqueiramente em análises de investimentos (CASAROTTO & KOPITTKKE, 2000; BOGGISS et al., 2013).

O Valor Presente Líquido (VPL) é obtido pela soma entre o CAPEX (valor negativo) e todos os resultados de cada exercício (valor positivo ou negativo), descapitalizados pelo custo de oportunidade para o momento presente do investimento inicial. VPL maior que zero indica que o projeto está gerando valor, sendo um dos fatores decisórios, não único, que auxilia na escolha de realizar o investimento.

Já a Taxa Interna de Retorno (TIR) é definida como sendo a taxa que, quando aplicada aos resultados financeiros de cada período, trazendo esses para valor presente no momento do investimento inicial, iguala a soma dos mesmos ao CAPEX realizado, zerando, assim, o VPL. O projeto é atrativo quando a TIR é maior do que o custo de oportunidade estabelecido pelo investidor.

O Payback Descontado (PBD) é o tempo no qual o somatório entre o CAPEX (negativo - saída de capital) e os resultados financeiros em cada período do projeto (positivo ou negativo), atualizados a valor presente pelo custo de oportunidade, é igual a zero (MARQUEZAN, 2006).

Por fim, foi feita uma análise de sensibilidade sobre o VPL das principais variáveis presentes no estudo econômico, encontrando o percentual da variação do valor de cada variável que zera o VPL, mantendo as demais variáveis constantes.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 3 é apresentada a área gráfica do Diagrama de Blocos do Processo e suas respectivas simbologias. Nesse desenho, determina-se os fluídos de entrada, de saída e intermediários do processo, bem como as trocas térmicas necessárias e as operações principais, de limpezas e de drenagens.

Como pode ser observado, o suco de abacaxi bruto é pré-aquecido e processado na pervaporação, gerando um permeado na forma de vapor e um concentrado. O concentrado é parte recirculado no processo e parte retornado para a planta de processamento de suco, anexa ao projeto desenvolvido. O permeado na forma vapor é condensado por uma troca térmica, obtendo o aroma concentrado líquido.

Pode realizar limpezas químicas ácida ou básica das membranas, utilizando água com qualidade adequada para lavagem. A solução química é recirculada pela pervaporação, gerando no final um dreno químico. Após as limpezas químicas, o processo é submetido a um enxague com água de lavagem, gerando um rejeito que enxague que é drenado como efluente frio. Vapor é utilizado também na fase final para sanitização do equipamento antes do processamento com o suco bruto, com um fluido de saída de dreno de vapor. Por fim, existem ainda os fluidos intermediários de drenagens de suco e geral, que ocorrem na parada da planta, sendo ambos encaminhados para drenagem de efluente frio.

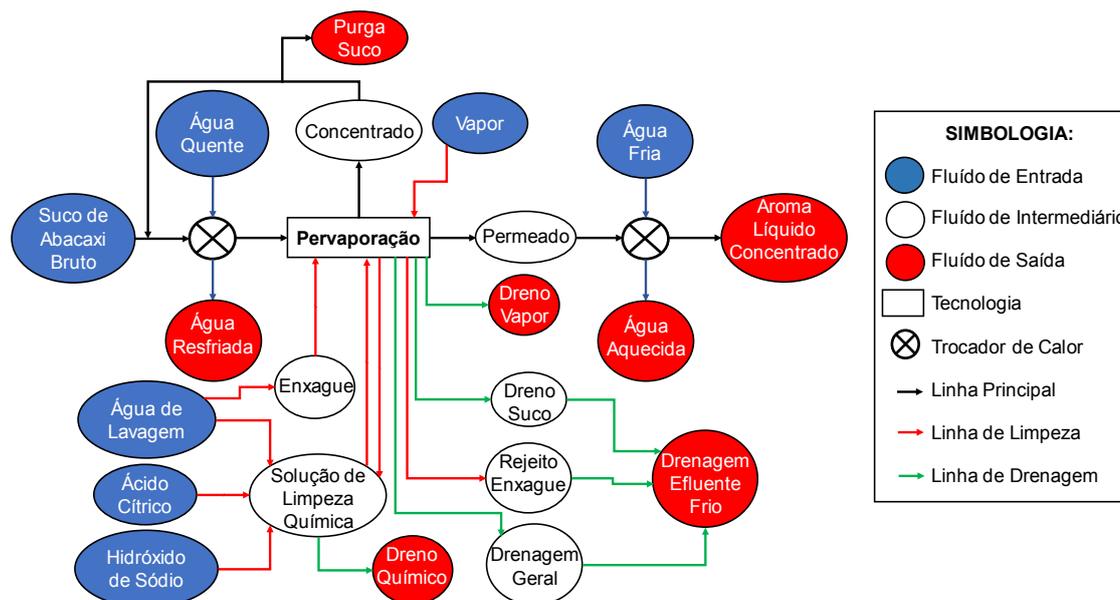


Figura 3: Área Gráfica e Simbologia do Diagrama de Blocos do Processo de Pervaporação para Recuperação de Aroma do Suco de Abacaxi.

Na Figura 4 é apresentado o Fluxograma de Processo da planta de pervaporação. Nessa Figura, são mostrados todos os equipamentos necessários para implementação do projeto: tanques; bombas; trocadores de calor; válvulas e instrumentos. Todas as correntes de processo foram indicadas e numeradas, servindo de base para a elaboração da tabela da memória de cálculo de balanço de massa e energia do projeto. Ao todo temos no processo 27 correntes, entre principais; secundárias de limpeza; de químicos (ácido cítrico e hidróxido de sódio); utilidades (vapor e água gelada); e drenos.

Conforme apresentado, o suco bruto é alimentado ao processo através do tanque de passagem TQ-01, o qual é dotado de chave de nível para indicação de alarmes ligada a uma válvula automatizada (XV-01). O suco é bombeado por uma bomba centrífuga (BC-01) para o trocador de calor (TC-01), de forma a atingir a temperatura ideal na entrada da pervaporação (PV-01), em torno de 35 °C. A bomba BC-01 opera por inversor de frequência (VSD), que varia de forma a alcançar a vazão setada no FT ligado na sua linha de descarga.

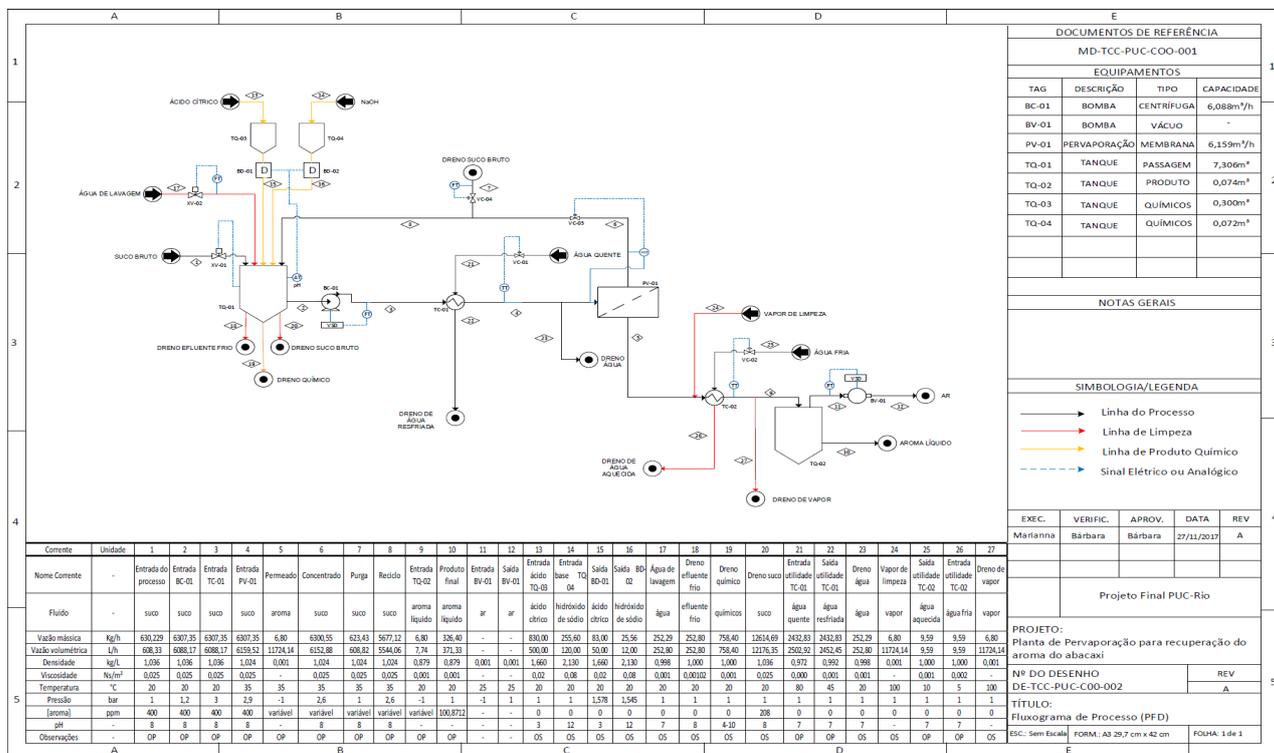


Figura 4: Fluxograma de Processo da Pervaporação para Recuperação do Aroma de Abacaxi.

O TC-01 tem água quente como utilidade de aquecimento, possuindo uma válvula de controle (VC-01) acoplada com um transmissor de temperatura presente na linha de alimentação do suco bruto. O suco aquecido segue para o módulo de pervaporação (PV-01).

Essa tecnologia permite a separação de componentes de misturas líquidas pelo mecanismo de vaporização parcial, através de uma membrana densa e de permeabilidade seletiva aos compostos do aroma de interesse. A diferença de pressão parcial é garantida pela utilização de uma bomba a vácuo (BV-01), de forma que todo o condensado fique retido no tanque (TQ-02). Sua operação acontece mediante a variação do inversor de frequência de forma a atingir a pressão de vácuo setada desejada no PT, medidor/transmissor de pressão instalado na saída do TQ-02. Em contrapartida, o diferencial de pressão transmembrana (PDT) mede a diferença entre as pressões das correntes de alimentação e de concentrado a fim de controlar a abertura da válvula VC-03 nessa linha.

A força motriz aplicada sobre os componentes do aroma que constituem o suco de abacaxi é o gradiente de potencial químico, uma vez que há diferença de concentração entre os lados da membrana. O componente de maior afinidade com o material que a constitui forma o permeado, enquanto a corrente com os de menor afinidade forma o concentrado. A fim de maximizar a recuperação do aroma, essa última é reciclada para o início do processo, havendo, na linha, uma purga de suco concentrado. A taxa de purga é controlada por um sensor de vazão interligado à válvula de controle VC-04.

Sendo a pervaporação o único processo com membrana no qual ocorre mudança de fase, a recuperação do permeado acontece na fase vapor. Por esse motivo, faz-

se uso de um condensador (TC-02) na saída da membrana, para que o produto final seja obtido líquido. Uma válvula de controle (VC-02) é acoplada à linha de água fria e um sensor de temperatura é colocado no aroma concentrado, na linha de saída do trocador de calor, para controle da temperatura em torno de 25 °C.

Ao final da batelada, a primeira operação de limpeza física é feita com água de lavagem, cuja vazão é controlada por uma válvula automatizada (XV-02) acoplada a um transmissor de vazão, sendo o rejeito direcionado para o dreno de efluente frio. Posteriormente, prossegue-se com uma limpeza básica, seguida de um enxague e posterior limpeza ácida, e, por fim, enxague final.

Na memória de cálculo de balanço de massa e energia foram calculadas as propriedades físicas e composição de todas as correntes de processo, indicadas na Figura 4. Os parâmetros principais calculados para cada corrente: temperatura; pressão; massa específica; viscosidade; vazão mássica; vazão volumétrica; composição de aroma; e pH.

Os dados obtidos possibilitaram listar todos equipamentos e suas capacidades, tornando possível o levantamento de seus custos para realização da análise econômica do projeto. Com relação a tecnologia de pervaporação, foi realizado uma memória de cálculo para determinação da área de membranas necessária, encontrando um valor de 40 m².

Um projeto do módulo de pervaporação foi realizado variando a densidade de empacotamento, que é relação entre a área de membrana (m²) e o volume interno do módulo (m³), parâmetro construtivo do módulo. Foram realizados todos os cálculos associados ao módulo, tais como: determinação do número de fibras; cálculos dos comprimentos total e útil das fibras; cálculo do volume de resina epóxi necessária em cada caso; dentre outros.

O módulo proposto é revestido externamente por uma estrutura tubular de inox, denominada vaso de pressão. Internamente ao vaso, o cartucho de membranas é caracterizado por um agrupamento de um conjunto de fibras, de diâmetro externo igual a 1mm, acopladas a um tubo de PVC perfurado, utilizado como suporte protetor, pelo uso de resinas epóxi apropriadas. Tal resina faz a estruturação e mantém a fixação do conjunto fibra-tubo protetor, bem como promove a separação entre os diferentes compartimentos: de alimentação do suco bruto, externo das fibras e interno do vaso; e de aroma extraído, lúmen interno das fibras, onde é aplicado vácuo e posterior condensação.

Com os dados obtidos, realizou-se a precificação de todos os itens necessários para a construção do módulo. A melhor opção econômica foi observada para o módulo com 1638,2 m²/m³, com custo calculado de R\$ 496.931,30, conforme mostrado no Gráfico 1.

Para elaboração da análise econômica preliminar de um empreendimento é preciso estimar o capital total necessário para sua implementação. Segundo o critério adotado pela SRI (Stanford Research Institute), o investimento de capital total inicial

pode ser dividido em duas frentes: investimento de capital fixo e capital de giro.

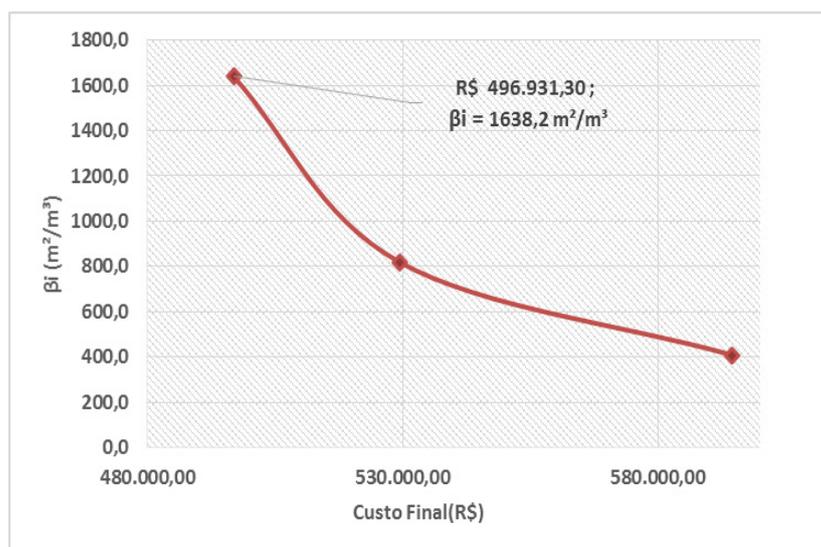


Gráfico 1: Escolha da Densidade de Empacotamento do Módulo de Pervaporação.

O investimento fixo engloba todos os ativos fixos, traduzidos em todos os bens necessários para a montagem do equipamento. A Tabela 1 apresenta a lista dos equipamentos principais do projeto, com suas respectivas quantidades e capacidades, bem como preços. Os valores de preços apresentados foram cotados com fabricantes de primeira linha disponíveis no mercado. Como pode ser observado, o valor estimado para os equipamentos principais foi de R\$ 48.000,00.

Escolheu-se o Método de Fatores Multiplicativos Variáveis para estimativa de capital fixo, no qual os demais custos diretos para implementação do projeto são determinados em relação ao valor encontrado dos equipamentos principais. Pode-se citar como exemplos dos outros custos diretos: conexões e instrumentos; soldagem; estrutura metálica; material de fixação; mão-de-obra; elétrica; engenharia básica e de detalhamento; automação e instrumentação; transporte e fretes; dentre outros.

O método citado foi adaptado, os fatores considerados foram obtidos com base em projetos realizados anteriormente com uso do processo de pervaporação ou outros processos com membranas com características similares. A Tabela 2 apresenta os dados utilizados na estimativa dos demais custos diretos.

Equipamento	Qtd.	Capacidade	Unidade	Valor Unitário (R\$)	Sub-Total (R\$)
BC-01	1	6,1	m ³ /h	6.000,00	6.000,00
BV-01	1	-	-	15.000,00	15.000,00
BD-01/02	2	-	-	2.000,00	4.000,00
TC-01	1	3,4	m ²	8.000,00	8.000,00
TC-02	1	0,2	m ²	5.000,00	5.000,00
TQ-01	1	7,3	m ³	8.000,00	8.000,00

TQ-02	1	0,1	m ³	500,00	500,00
TQ-03	1	0,3	m ³	1.000,00	1.000,00
TQ-04	1	0,1	m ³	500,00	500,00
				TOTAL	48.000,00

Tabela 1: Determinação da Estimativa de Custo dos Equipamentos Principais do Projeto.

Os custos indiretos foram calculados de forma proporcional aos custos diretos, tendo sido definido 25% como fator. Nesse sentido, os custos indiretos somaram R\$ 40.000,00, totalizando R\$ 200.000,00 a soma dos custos diretos e indiretos. Considerou-se também um fator de contingência de 10%, normalmente utilizado para compensar eventos imprevisíveis e erros de estimativa, elevando o custo total para R\$ 220.000,00.

Componentes	Percentagem (%)	Sub-Total (R\$)
Aquisição de equipamentos	30	48.000,00
Conexões e instrumentos	10	16.000,00
Soldagem	5	8.000,00
Estrutura metálica	8	12.800,00
Material de fixação	1	1.600,00
Mão-de-obra	12	19.200,00
Elétrica	7	11.200,00
Engenharia básica e de detalhamento	10	16.000,00
Automação e instrumentação	10	16.000,00
Transporte e Fretes	3	4.800,00
Outros	4	6.400,00
TOTAL	100	160.000,00

Tabela 2: Fatores Considerados na Estimativa dos Custos Diretos.

Seguindo uma linha conservadora, optou-se por considerar a terceirização para a construção da planta. Desta forma, compôs-se o investimento sem módulo de pervaporação e capital de giro, como: 35% advindo dos lucros cobrados pela empresa terceirizada; 20% relativo aos impostos que incidirão sobre a montagem da planta; e 45% referente ao custo total calculado, somado à contingência.

Tendo sido o módulo de pervaporação precificado separadamente, seu valor também deve ser levado em consideração no cálculo do investimento de capital fixo, que, somado ao capital de giro (15% do investimento de capital fixo), resulta no investimento de capital total inicial. A Tabela 3 demonstra os diferentes valores utilizados para se obter o investimento de capital total inicial.

Custos Envolvidos	Valor (R\$)
Custo Total	220.000,00
Investimento sem Módulo e Capital de Giro	488.888,89

Preço do Módulo de Pervaporação	496.931,30
Investimento de Capital Fixo	985.820,19
Capital de Giro	147.873,03
Investimento de Capital Total Inicial	1.133.693,22

Tabela 3: Determinação do Investimento de Capital Total Inicial.

Para projeção do Fluxo de Caixa do Projeto deve-se estabelecer algumas variáveis e premissas econômicas-financeiras, conforme apresentado na Tabela 4.

Variável	Premissa
Depreciação Linear, sem Valor Residual	10 % a.a.
Taxa de Ocupação da Capacidade da Planta	100%
Total de Vendas	100% MI
Preço de Venda	MI 100 R\$/L
Alíquota IR	34%
Horizonte do Projeto	15 Anos Após a Partida
Custo de Oportunidade	12% a.a.

Tabela 4: Definição de Variáveis Financeiras para Montagem do Fluxo de Caixa.

Considerou-se que o valor do investimento de capital total inicial (R\$ 1.133.693,22) será disponibilizado no ano zero do projeto, sendo desnecessário a realização de um financiamento para tal, com o projeto realizado somente com capital próprio. Os gastos anuais relacionados ao pagamento de colaboradores que trabalharão na planta estão apresentados na Tabela 5, considerando um dissídio anual de 7% e salários na mediana dos valores praticados no mercado (50% dos salários no mercado são superiores aos informados e 50% são inferiores).

Pessoal	Salário (R\$)	Encargos (R\$)	13º Salário (R\$)	Quantidade	Anuais (R\$)
Supervisor	8.000,00	13.600,00	13.600,00	1	176.800,00
Operador	4.000,00	6.800,00	6.800,00	1	88.400,00
Assistentes	2.000,00	3.400,00	3.400,00	2	88.400,00
				TOTAL	353.600,00

Tabela 5: Determinação dos Gastos com Pessoal.

Os custos fixos mais relevantes para operação da planta de pervaporação são listados e determinados, utilizando as premissas apresentadas na Tabela 6. Já os custos variáveis estão apresentados na Tabela 7, seguindo a consideração de 100% para taxa de ocupação da capacidade instalada.

Como a planta de pervaporação é associada a uma unidade de produção de suco, todo suco retirado para alimentação do processo é devolvido à planta de origem sem que sua qualidade seja alterada, não havendo, portanto, despesas com sua aquisição

do suco bruto. A empresa estaria, na verdade, implementando um novo produto com valor agregado maior.

Custos Fixos	Despesas Mensais (R\$)	Ano 1 (R\$)
Telefone/Serviço Rádio	1.000,00	12.000,00
P&D	5.000,00	60.000,00
Propaganda e Feiras	8.000,00	96.000,00
Despesas Gerais	5.000,00	60.000,00
Serviço de Contabilidade	930,00	12.090,00
TOTAL	19.930,00	240.090,00

Tabela 6: Custos Fixos para a Operacionalização da Planta de Pervaporação.

Os valores das quantidades consumidas de químicos, água e utilidades foram determinados pelos dados encontrados nas memórias de cálculo de balanço de massa e energia. A energia estimada foi de 22,20 kW em 12 horas de operação por dia, durante os 30 dias do mês, determinado também pelo cálculo do balanço de energia. Ainda, estabeleceu-se um fundo para manutenção dos equipamentos de 3% do investimento inicial nos mesmos, com uma correção de possível inflação de 7% a.a.

Em relação à troca da membrana, estimou-se um custo, em valor presente, de R\$ 400.000,00 (sem incluir o vaso de pressão), sendo aplicado uma correção de valor de 7% a.a. Como premissa, adotou-se uma vida útil de 3 anos sem troca. Assim, obtém-se o valor corrigido da troca de membranas, capitalizando os R\$ 400.000,00 para os anos subsequentes.

Tipos de gasto operacional	Gasto	Preço	Despesa Mensal (R\$)	Despesa Anual (R\$)
Energia	7992 kWh/mês	0,9 R\$/kWh	7.192,80	86.313,60
Água	2400 m ³	10,00 R\$/m ³	24.000,00	288.000,00
Ácido	360,6 kg	34,29 R\$/kg	12.364,97	148.379,69
Base	6 L	199,49 R\$/L	1.196,94	14.363,28
Vapor	1,632 ton.	70,00 R\$/ton.	114,24	1.370,88
Suco	-	-	-	-
TOTAL			44.868,95	538.427,45

Tabela 7: Custos Variáveis para a Operacionalização da Planta de Pervaporação.

O Demonstrativo de Resultados do Exercício (DRE) é um dos mais importantes relatórios da gestão econômico-financeira de uma empresa ou de um processo específico, cuja finalidade é apurar a variação da riqueza ao longo do período pré-estabelecido pelo confronto entre receitas, custos e despesas. Neste caso, a receita está estritamente relacionada à venda do aroma em questão, estando os custos e despesas associados aos gastos para geração da mesma. Nesta análise, o horizonte

de projeto considerado será de 15 anos após a partida da planta, com correção de despesas e receitas com uma taxa 7% a.a.

O faturamento da empresa com o aroma compõe sua receita bruta, a partir da qual são feitas as devidas deduções, iniciando-se pelo desconto dos impostos sobre vendas. Foi admitido na análise um preço de venda de R\$ 100,00 por litro de aroma, abaixo de valores praticados para aromas sintéticos comerciais, cerca de R\$ 190,0/L. O resultado é a receita líquida, correspondente à parcela do faturamento que fica retida pela empresa.

Mediante reconhecimento dos custos fixos e variáveis e das despesas com pessoal, manutenção, troca de membrana e depreciação dos ativos imobilizados, foi possível confrontar os dados com a receita, a fim da apuração do resultado: lucro ou prejuízo. Todos esses gastos são descontados da receita líquida, sendo o resultado desses abatimentos denominado lucro antes de juros e imposto de renda (LAJIR) ou lucro operacional.

Uma vez que se recorreu ao capital próprio para implementação do projeto, sem tomada de nenhum financiamento, não serão deduzidas despesas financeiras nem acrescidas receitas de aplicações financeiras. Por esse motivo, o lucro operacional equivale ao lucro antes do imposto de renda (LAIR). Deste resultado é deduzido o imposto de renda, equivalente a 34% do LAIR. A visualização gráfica do lucro após desconto do imposto de renda dentro do horizonte de tempo do projeto está apresentada no Gráfico 2 a seguir. Os menores valores observados nos anos 4, 8 e 12 são ocasionados pela reposição das membranas de pervaporação.

Com objetivo de estudar a viabilidade do projeto, o Fluxo de Caixa Descontado (FCD) é uma ferramenta que tem por finalidade a determinação dos índices financeiros do projeto. Por essa metodologia, o fluxo de caixa é descontado por uma taxa capaz de mensurar o risco associado ao investimento. Essa taxa de desconto, conhecida como custo de oportunidade, representa o retorno que investidores de capital próprio exigem sobre seu investimento no projeto em questão. Para esta análise será considerado um custo de 12% a.a., taxa usual para projetos no segmento da Indústria de Aromas.

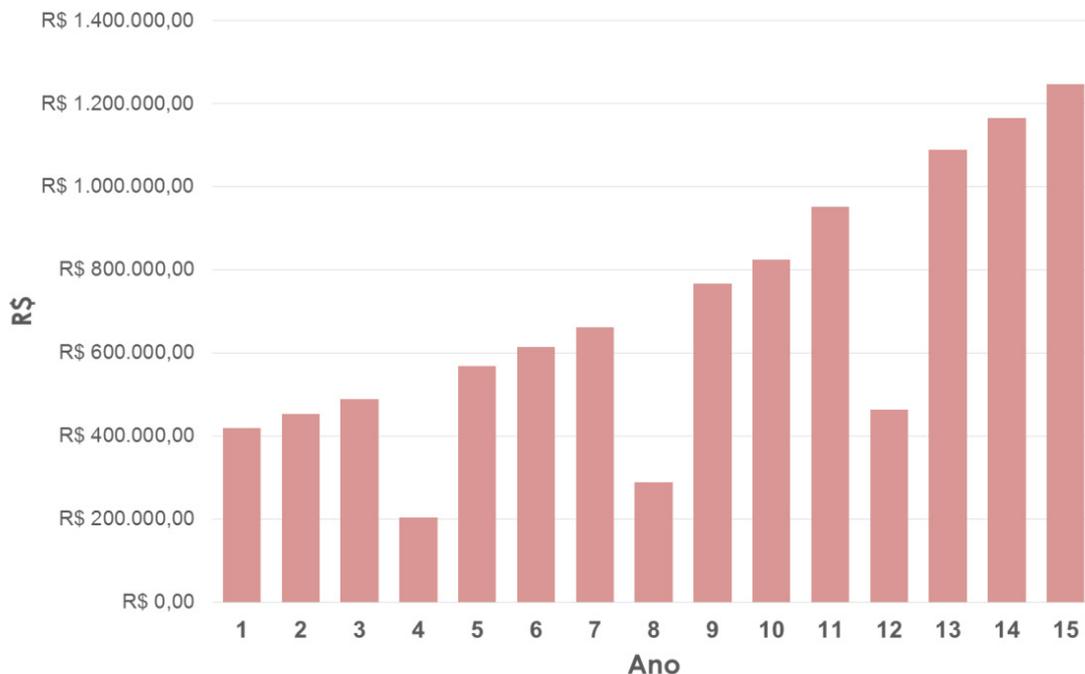


Gráfico 2: DRE - Lucro Descontado do Imposto de Renda.

O Fluxo de Caixa Operacional é calculado a partir da subtração dos custos da receita sem, no entanto, deduzir a depreciação, uma vez que ela não representa uma saída efetiva de caixa. Os juros, caso houvesse, também não devem ser inclusos, já que representam uma despesa de financiamento. Em contrapartida, levam-se em conta os investimentos fixos e os investimentos a serem feitos no capital de giro operacional da empresa, os quais estão presentes somente no ano 0. Além disso, devem-se incluir os impostos, uma vez que são pagos à vista.

O cálculo do Fluxo de Caixa Descontado parte do lucro ou prejuízo líquido após desconto do imposto de renda, obtido do DRE, a partir dos quais somente será necessário somar o valor referente à depreciação e descontar os investimentos de capital iniciais.

O montante disponível após dedução dos investimentos e das necessidades de capital de giro é o Fluxo de Caixa Livre, sendo semelhante ao lucro, mas visto no contexto do regime de caixa. Em longo prazo, este saldo deve ser sempre positivo, caso contrário, a empresa não gera recursos suficientes para arcar com seus compromissos.

O Valor Presente (VP) ou Fluxo de Caixa Livre Descontado leva em consideração o valor do dinheiro no tempo, o qual é capaz de determinar o valor presente de pagamentos futuros descontados a uma taxa de juros. No entanto, o Valor Presente Líquido (VPL) é o método mais usualmente utilizado para análise da viabilidade de investimentos, sendo calculado mediante somatório de todos os VP's do período considerado, subtraídos do investimento inicial total.

A Gráfico 3 apresenta o Fluxo de Caixa Descontado do projeto obtido a partir da premissas estabelecidas e simulações realizadas. Foi obtido um VPL positivo equivalente a R\$ 3.335.173,94, demonstrando que a implementação do processo de

pervaporação para recuperação de aroma do suco de abacaxi é potencialmente viável.

Outro índice econômico bastante utilizado para avaliação da viabilidade de um projeto é a Taxa Interna de Retorno (TIR), a partir do qual se pode calcular a taxa de desconto que deve ter um fluxo de caixa para que o VPL seja igualado à zero. Para o projeto em questão, a TIR foi de 48,6% a.a., superior ao custo de oportunidade do investidor (12% a.a.). Isso significa que o projeto é capaz de gerar valor para seus acionistas decorrente do excedente de retorno.

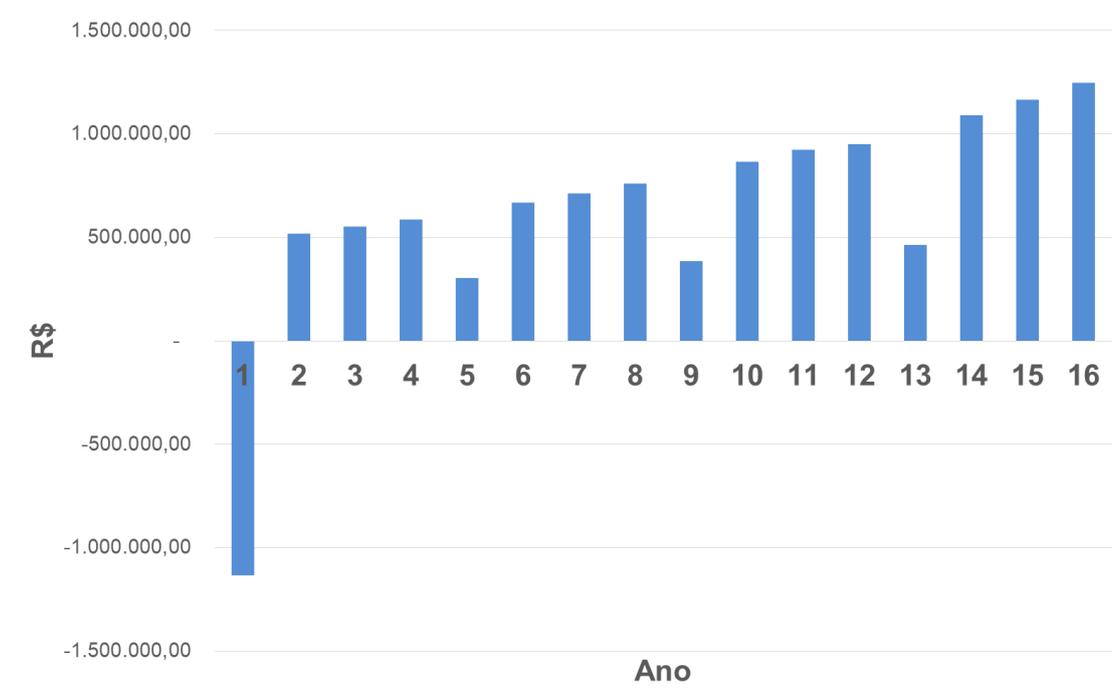


Gráfico 3: Fluxo de Caixa Livre do Projeto.

Finalmente, existe outro indicador que, combinado ao VPL e à TIR, é capaz de analisar a viabilidade econômica e financeira do projeto. O critério do Payback Descontado expressa o prazo de recuperação do investimento de capital total inicial, trazendo para o presente os recebimentos futuros e, quanto maior o prazo para a sua recuperação, menos atrativo se torna o projeto. O projeto que está sendo avaliado tem payback estimado para 2 anos, 6 meses e 21 dias, tempo interessante para o investidor/empreendedor.

A partir de uma análise de sensibilidade, foram avaliadas a influência de dez variáveis do projeto, analisando-se seus comportamentos isoladamente ao zerar o valor do VPL, mantendo as outras variáveis constantes em cada estudo. Os resultados obtidos são mostrados no Gráfico 4, onde percentuais negativos indicam a queda do valor da variável para que o VPL seja zerado e percentuais positivos mostram que o valor da variável aumenta para que o mesmo ocorra.

Como pode ser observado, as variáveis que apresentam maior sensibilidade no VPL do projeto são: preço de venda do aroma (-25,77%); capacidade instalada (35,59); e custo de oportunidade (36,58%).

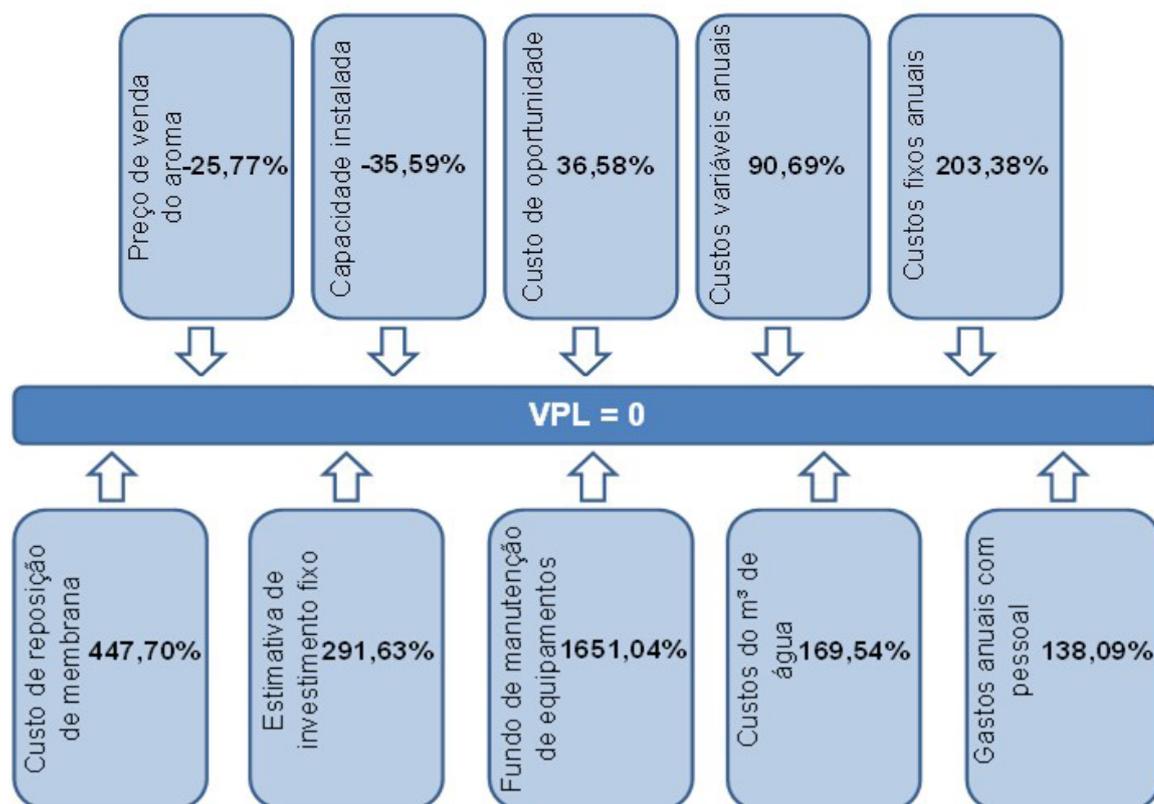


Gráfico 4: Análise de Sensibilidade a partir de Dez Variáveis do Projeto.

5 | CONCLUSÃO

Mediante elaboração do projeto conceitual da planta de pervaporação para recuperação do aroma do suco de abacaxi, foi possível associar dados de bancada, presentes na literatura à produção industrial, dando-lhes maior significância.

Foi realizado com sucesso um projeto de módulo de pervaporação, incluindo os desenhos técnicos, o estudo da melhor densidade de empacotamento, bem como a precificação de custos associados.

A viabilidade do projeto foi ratificada pela análise econômico-financeira preliminar, uma vez que a avaliação conjunta dos principais indicadores se mostrou favorável ao investimento para sua implementação. Com VPL positivo de R\$ 3.335.173,94, é possível inferir que o projeto será recuperado e remunerado com uma taxa mínima equivalente ao custo do capital próprio. A recuperação do investimento inicial acontece depois de 2 anos, 6 meses e 21 dias, tempo definido como payback. Além disso, obteve-se uma TIR de 48,6% a.a., demonstrando a rentabilidade do processo.

A análise de sensibilidade realizada demonstrou que o preço de venda do aroma; a capacidade instalada da planta; e o custo de oportunidade são as variáveis que tem maior impacto na variação do VPL.

Diante do trabalho apresentado, fica explícita a eficácia da utilização do suco

de abacaxi como insumo capaz de gerar um produto de maior valor agregado no mercado, com potencial para reverter o posicionamento das indústrias nacionais que hoje se direcionam à produção de bens de menor valor agregado.

REFERÊNCIAS

BAIN & COMPANY, I. **Como o Brasil pode gerar valor à sua indústria química**. 2016.

BOGGISS, G. J. et al. **Matemática Financeira**. 11. ed. Rio de Janeiro: FGV Management, 2013.

CASAROTTO FILHO, N.; KOPITTKE, B.H. **Análise de Investimentos: matemática financeira, engenharia econômica, tomada de decisão, estratégia empresarial**. São Paulo, Atlas, 2000.

CHAUVEL, A.; FOURNIER, G.; RAIMBAULT, C. **Manual of Process Economic Evaluation**. NW: Editions Technip, 2003.

MARQUEZAN, L. H. F. **Análise de Investimentos**. *Revista Eletrônica de Contabilidade*, v. 3, p. 1–15, 2006.

PEREIRA C., RIBEIRO Jr. C., NOBREGA R., BORGES C. **Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices**. *Journal of Membrane Science*, v. 274, p. 1–23, 2006.

PEREIRA C., RUFINO J., HABERT A., NOBREGA R., CABRAL L., BORGES C. **Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: Membrane material selection and process evaluation**. *Journal of Food Engineering*, v. 66, n. 1, p. 77–87, 2005.

TAMIETTI, R. P. **Apostila de Engenharia de Projetos Industriais**, Draft curso EPI Unileste, MG, 2009.

EFEITOS DO TAMANHO DOS GRÂNULOS, DO REVESTIMENTO E DO TIPO DE FERTILIZANTE NA LIBERAÇÃO DE AMÔNIA EM FERTILIZANTES NITROGENADOS

Pedro Queiroz Takahashi

Universidade Federal de Viçosa
Viçosa – MG

Gabriel Costa de Paiva

Universidade Federal de Viçosa
Viçosa – MG

Marcelo Andrade de Godoy

Universidade Federal de Viçosa
Viçosa – MG

José Mauro de Almeida

Universidade Federal do Recôncavo Bahia
Cruz das Almas – BA

Deusanilde de Jesus Silva

Universidade Federal de Viçosa
Viçosa - MG

RESUMO: Neste trabalho, a importância do tamanho de grânulos, do revestimento e do tipo de fertilizante na perda de nitrogênio através da volatilização de amônia, foi avaliada. Foi observado que grânulos de ureia com diâmetro médio menor, portanto com maior superfície específica, liberaram mais amônia quando comparados aos grânulos de tamanho médio maior. Outra observação importante foi que o revestimento dos grânulos pode ser uma alternativa para minimizar a perda de nitrogênio através da volatilização da amônia. As amostras de ureia não revestidas, mesmo com tamanho

médio de partícula maior, apresentaram maior liberação de amônia do que a amostra de fertilizante sulfato de amônia, caracterizada por apresentar baixa higroscopicidade e teor de nitrogênio menor quando comparado com as amostras de ureia.

PALAVRAS-CHAVE: Fertilizantes nitrogenados; Ureia; Sulfato de amônia; Revestimento; Liberação de amônia.

ABSTRACT: In this work, the importance of granule size, coating and fertilizer type in the nitrogen loss through ammonia volatilization was evaluated. It was observed that urea granules with smaller mean diameter, therefore with a larger specific surface area, released more ammonia when compared to the larger medium granules. Another important observation was that the coating of the granules could be an alternative to minimize the nitrogen loss through the ammonia volatilization. Uncoated urea samples, even with a larger mean particle size, presented higher ammonia release than the ammonium sulphate fertilizer sample, characterized by lower hygroscopicity and lower nitrogen content when compared to urea samples.

KEYWORDS: Nitrogen fertilizers; Urea; Ammonia sulfate; Coating; Ammonia release.

1 | INTRODUÇÃO

Um dos fertilizantes nitrogenados mais utilizados na agricultura é a ureia por apresentar menor preço por unidade de nitrogênio (N), elevada concentração de N, elevada solubilidade, menor corrosividade, compatibilidade com um grande número de fertilizantes e defensivos e elevada taxa de absorção foliar (CANTARELLA e MARCELINO, 2006). Ainda segundo estes autores, a principal desvantagem da ureia é a possibilidade de perdas elevadas de N por volatilização de amônia (NH_3) através da hidrólise enzimática, pela enzima uréase, quando aplicada ao solo. Dessa forma, a pesquisa com o objetivo de controlar a perda de nitrogênio através da liberação da amônia, dada a sua importância, é crescente (TONG et al., 2018; CAMPOS et al., 2017; JUNEJO et al., 2011).

No caso da ureia, as perdas de NH_3 podem chegar a quase 80%, com a aplicação superficial em plantio direto, e 30%, em plantio convencional, e a incorporação em, aproximadamente, 5,0-7,0 cm de profundidade no solo reduz, drasticamente, as perdas de amônia (Cabezas 1998, *apud* CIVARDI et al., 2011). Tecnologias para reduzir as perdas de nitrogênio pela volatilização da amônia têm sido estudadas. A incorporação de inibidores de uréase e revestimentos com micronutrientes e polímeros foram algumas delas (CARVALHO et al., 2015; STAFANATO et al, 2013).

Dessa forma, o objetivo geral deste trabalho foi quantificar a amônia volatilizada em amostras de fertilizantes nitrogenados. Adicionalmente, os efeitos do tamanho dos grânulos do fertilizante, de seu recobrimento e do tipo de fertilizante nitrogenado na quantidade de amônia liberada, puderam ser avaliados.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As características das amostras de fertilizantes nitrogenados estão apresentadas na Tabela 1. As amostras foram cedidas pelo Departamento de Solos da UFV e fornecidas pela empresa de fertilizantes Heringer e usadas tal qual recebidas. Para realização dos testes, amostra de solo de pastagem, pH ~6,5 e umidade ~30%, foi utilizada.

Amostra	Fertilizante	Teor de N, %	Tamanho médio de grânulo, mm	Superfície específica, $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ *	Revestimento
1	Ureia granulada	46	1	~45,5	-
2	Ureia granulada	45	4	~11,4	-
3	Ureia granulada	44,6	4	~11,4	0,40%B+0,15%Cu (micronutrientes)
4	Sulfato de amônio	20	Cristais <1	-	-

Tabela 1. Características das amostras de fertilizantes nitrogenados

2.2 Métodos

2.2.1 Sistema para captura do gás NH_3

Sistemas estáticos fechados, compostos por frascos de vidro com tampa, foram utilizados nos testes. Para cada sistema, um copo coletor para absorção de amônia volatilizada foi montado. O equivalente a 80 g de solo hidratado como fonte de uréase foi distribuído de forma uniforme no fundo de cada frasco. Para cada fertilizante avaliado, foi pesado o equivalente a ~200 mg de N e distribuído no fundo do recipiente de modo a deixar a área do copo coletor livre. O copo coletor foi posicionado no centro do frasco de vidro. O volume de 10 mL de ácido bórico 2% e 2 a 3 gotas de cada indicador (vermelho de metila e verde de bromocresol) foram adicionados no copo coletor. O sistema foi fechado de forma a não permitir a liberação da amônia. O tempo de incubação foi de 24h. Amostras em branco, sem fertilizantes, foram realizadas. Os testes foram feitos em duplicatas.

2.2.2 Determinação da quantidade de amônia volatilizada

O conteúdo de cada copo coletor, após o tempo de incubação, foi quantitativamente transferido para um frasco erlenmyer e titulado com ácido sulfúrico $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. O cálculo da quantidade de amônia liberada nas amostras de fertilizantes foi realizado segundo a equação: $M_L = [2 \times C \times (V_g - V_b) \times M_m] / M$. Em que: M_L = massa de amônia liberada por massa do fertilizante utilizado, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; V_g = volume médio da solução de ácido sulfúrico gasto, em mL; V_b = Volume da solução de ácido sulfúrico gasto com a amostra em branco, em mL; C: concentração molar do ácido sulfúrico padronizado, $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; M_m = massa molar da amônia, $17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, e M = massa da amostra de fertilizante base N, em g.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos testes para avaliação da volatilização dos fertilizantes nitrogenados estão apresentados na Figura 1. Para avaliar o efeito do tamanho do grânulo sem revestimento (comparando as amostras 1 e 2, superfícies específicas $45,5$ e $11,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Tabela 1, respectivamente), pode ser observado que grânulos menores, maior superfície específica, houve maior volatilização da amônia (cerca de 39% maior). Fato este que está de acordo com ALCARDE et al. (1998). Para avaliar o efeito do revestimento (comparando as amostras 2 e 3), pode ser verificado que, com o revestimento, houve redução da volatilização da amônia em cerca de 43%. Valor

semelhante foi encontrado por CARVALHO et al. (2015), 41%. A ureia se caracteriza por ser um fertilizante muito higroscópico, ao contrário do sulfato de amônia. Este fato pode ser verificado comparando a amostra 4 com as amostras 1 e 2. Mesmo com tamanho de partícula menores, a amostra 4 apresentou menor volatilização de amônia quando comparada com as anteriores.

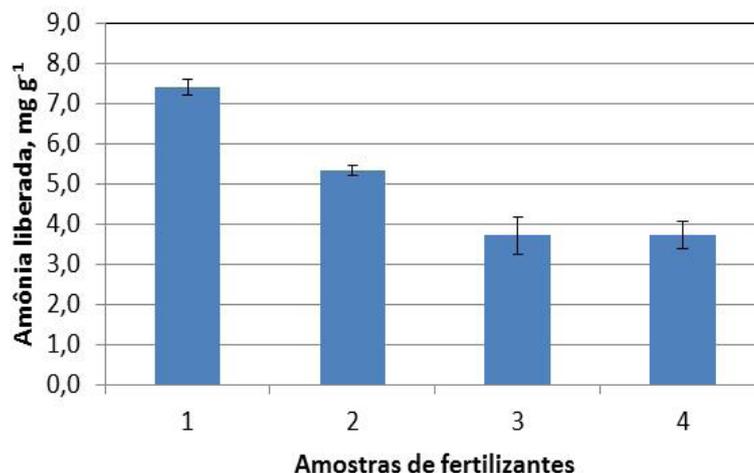


Figura 1 – Quantidade de amônia volatilizada para cada amostra de fertilizantes após 24 horas de incubação. 1: Ureia, grânulo ~1mm; 2: Ureia, grânulo ~4mm; 3: Ureia revestida, grânulo ~4mm, e sulfato de amônia, cristais <1mm.

4 | CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o tamanho dos grânulos em amostras de ureia é importante no que diz respeito à perda de nitrogênio por volatilização de amônia. Desta forma, este aspecto pode ser considerado no controle da perda de nitrogênio, já que a ureia é um fertilizante higroscópico. Outro aspecto importante foi que a etapa de revestimento dos grânulos de ureia se mostrou eficiente na redução da volatilização de amônia. O sulfato de amônia, fertilizante menos higroscópico que a ureia, apresentou comportamento semelhante à amostra de ureia revestida. Pode ser observado com os resultados que, tanto o tamanho dos grânulos, quanto o revestimento e o tipo de fertilizante, foram importantes no que diz respeito à perda de nitrogênio por volatilização da amônia.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES, FAPEMIG e CNPq. Os autores também agradecem ao Prof Reinaldo Cantarutti do DPS/UFV pelas amostras de fertilizantes cedidas.

REFERÊNCIAS

- ALCARDE, J.C.; GUIDOLIN, J.A.; LOPES, A.S. **Os adubos e a eficiência das adubações**. 3.ed. São Paulo, Associação Nacional para Difusão de Adubos - ANDA, 1998. 35p. (Boletim Técnico).
- CABEZAS, W. A. R. L. **Comportamento dos adubos nitrogenados em clima e solo de Cerrado**. In: CURSO SOBRE ASPECTOS BÁSICOS DE FERTILIDADE E MICROBIOLOGIA DO SOLO SOB PLANTIO DIRETO, 1., 1998, Rio verde. Resumos... Rio Verde: Aldeia Norte, 1998. p. 78-92.
- CAMPOS, O.R., MATTIELLO, E.M., CANTARUTTI, R.B., VERGÜTZ, L. **Nitrogen release from urea with different coatings**. J Sci Food Agric., 2017.
- CARVALHO, M.C.S.; NASCENTE, A.S.; ALMEIDA, L.N.; FERREIRA, K.M.; FERREIRA, L.C. **Volatilização de amônia proveniente de ureia comum e ureia com tecnologias agregadas em arroz de terras altas**. In: XXXV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, Natal-RN, 2-7 de agosto, 2015.
- JUNEJO, N., KHANIF, M. Y. , HANFI, M. M., DHAREJO, K. A., WAN, Z. W. Y. **Reduced loss of NH₃ by coating urea with biodegradable polymers, palm stearin and selected micronutrients**. African Journal of Biotechnology. Vol. 10(52), pp. 10618-10625, 12 September, 2011.
- STAFANATO, J.B.; GOULART, R.S.; ZONTA, E.; LIMA, E.; MAZUR, N.; PEREIRA, C.G.; SOUZA, H.N. **Volatilização de amônia oriunda de ureia pastilhada com micronutrientes em ambiente controlado**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.37, p.726-732, 2013.
- TONG, X., HE, X., DUAN, H., HAN, L., HUANG, G. **Evaluation of Controlled Release Urea on the Dynamics of Nitrate, Ammonium, and Its Nitrogen Release in Black Soils of Northeast China**. Int. J. Environ. Res. Public Health. Vol.15(119). p. 1-13. 2018.

SOBRE A ORGANIZADORA

CARMEN LÚCIA VOIGT Doutora em Química na área de Química Analítica e Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Especialista em Química para a Educação Básica pela Universidade Estadual de Londrina. Graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Experiência há mais de 10 anos na área de Educação com ênfase em avaliação de matérias-primas, técnicas analíticas, ensino de ciências e química e gestão ambiental. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se uma atuação por resultado, como: supervisora de laboratórios na indústria de alimentos; professora de ensino médio; professora de ensino superior atuando em várias graduações; professora de pós-graduação *lato sensu*; palestrante; pesquisadora; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Autora de artigos científicos. Atuou em laboratório multiusuário com utilização de técnicas avançadas de caracterização e identificação de amostras para pesquisa e pós-graduação em instituição estadual.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-236-4

