



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

TIAGO CARREGARI POLACHINI

**DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE  
FÍSICA COM ULTRASSOM DE POTÊNCIA EM RESÍDUOS DE  
AMENDOIM**

São José do Rio Preto - SP  
2015

TIAGO CARREGARI POLACHINI

**DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE  
FÍSICA COM ULTRASSOM DE POTÊNCIA EM RESÍDUOS DE  
AMENDOIM**

Texto apresentado ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio Preto, para o exame geral de qualificação de mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos: área de Engenharia de Alimentos.

**Orientador: Prof. Dr. Javier Telis Romero**

São José do Rio Preto - SP  
2015

Polachini, Tiago Carregari.

Determinação das melhores condições de hidrólise física com ultrassom de potência em resíduos de amendoim / Tiago Carregari Polachini. – São José do Rio Preto, 2015

107 f. : il., tabs.

Orientador: Javier Telis Romero

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Hidrólise. 3. Amendoim - Indústria - Suprodutos. 4. Biomassa. 5. Ultrassom. I. Telis-Romero, Javier.  
II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 577.15.03

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

**TIAGO CARREGARI POLACHINI**

**DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE  
FÍSICA COM ULTRASSOM DE POTÊNCIA EM RESÍDUOS DE  
AMENDOIM**

Texto apresentado ao Instituto de  
Biotecnologia, Letras e Ciências Exatas da  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de  
Mesquita Filho”, Campus São José do Rio  
Preto, para o exame geral de qualificação de  
mestrado em Engenharia e Ciência de  
Alimentos: área de Engenharia de Alimentos.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

Prof. Dr. Javier Telis Romero  
UNESP – São José do Rio Preto  
Orientador

Prof. Dr. Ângelo Luiz Fazani Cavallieri  
CCN/UFSCar – Campus Lagoa do Sino

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Mauro  
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto  
09 de março de 2015

Dedico este trabalho...

...Aos meus pais, Cássio e Cássia, que nunca mediram esforços em apoiar e  
incentivar meu crescimento pessoal e profissional.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, e por todas as adversidades e realizações que me trouxeram conhecimento e maturidade.

Agradeço ao meu orientador, professor e amigo, Prof. Dr. Javier Telis Romero, pelas horas dedicadas ao meu desenvolvimento pessoal e profissional, proporcionando ajuda sempre que me faltou sabedoria.

Aos meus pais, Cássio e Cássia, que sempre batalharam e se empenharam muito para dar apoio e força para seguir em frente. Ao meu irmão, Caio, que sempre esteve presente, independente da situação.

A toda minha família, em especial meus avós, que sempre me incentivaram e acreditaram no meu potencial. Aos meus amigos de longa data, Aline Alves, Aline Polachini, Érica, Emanuel, Everton, Júlio e Pedro, que mesmo longe, não hesitaram em dar conforto aos momentos de dificuldades e brilho às vitórias.

Aos colegas de laboratório, em especial Caroline, Gisandro, Harvey, Larissa, Mirian, Poliana e Jaqueline, pelo convívio, amizade e parceria. Aos técnicos, funcionários e docentes do departamento que nos dão suporte quando necessário.

Às professoras Rosiane Lopes Cunha e Ana Carla Kawazoe Sato (UNICAMP) pela parceria e contribuição durante o estudo de reologia.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento prestado para o desenvolvimento desta pesquisa através do processo número 2013/09344-4.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) e ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA).

*“Eu vejo o futuro repetir o passado  
Eu vejo um museu de grandes novidades  
O tempo não pára  
Não pára, não... não pára.”  
(Cazuza)*

## RESUMO

Atualmente, são investidas grandes quantidades de recursos no desenvolvimento de novas tecnologias para o aproveitamento de subprodutos do setor agrícola e de processos visando à produção de etanol de segunda geração. O beneficiamento do amendoim é um dos setores que mais produzem resíduos, com valores próximos aos gerados pela cultura da cana-de-açúcar. Uma das tecnologias emergentes envolvidas no tratamento dos resíduos é o ultrassom (US) de potência, o qual vem sendo testado em áreas como pré-tratamento de materiais celulósicos e método combinado para incrementar a velocidade de reação em processos fermentativos. Neste trabalho foi obtido pó de casca de amendoim com tamanho de partícula médio de 963,2  $\mu\text{m}$  e densidade variando com o tamanho de partícula. Sua composição química apresentou matéria seca com 37,1% de celulose, 33,4% de hemicelulose e 15% de lignina. Inicialmente, as suspensões ácidas a serem utilizadas nas hidrólises físicas tiveram suas propriedades físicas determinadas para permitir o cálculo dos parâmetros ultrassônicos. Entre essas propriedades estão a densidade, os parâmetros reológicos e o calor específico, onde não foi verificada influência do pH. Tais propriedades puderam ser modeladas simultaneamente em função da concentração de sólidos e temperatura, através de modelos empíricos e/ou modelos propostos com boa representatividade. Os campos acústicos foram determinados e modelados, indicando maior efeito cavitativo em suspensões menos concentradas quando submetidas a maiores potências aplicadas. Através de um planejamento experimental, nas suspensões de menor concentração de biomassa (em maiores tempos e maior potência aplicada) ocorreu a maior liberação de açúcares totais. Além da consequente liberação de açúcares redutores, as regiões amorfas e cristalinas da celulose puderam ser afetadas. Este fato evidencia a utilização do ultrassom de potência no pré-tratamento e a possibilidade de ser utilizado como método combinado para hidrólise.

**Palavras-chave:** ultrassom de potência, resíduos, parâmetros ultrassônicos, propriedades físicas, açúcar total, cristalinidade.



## **ABSTRACT**

*Nowadays, many resources are invested on developing new technologies for agro-industrial by-products utilization and process aiming at the second generation ethanol production. The peanut processing is one of the biggest waste producers, approximating to the waste from sugar cane culture. An emerging technology involved on residues treatment is the power ultrasound (US), which is being tested in areas such as cellulosic materials pretreatment and combined method to increase the reaction velocity in fermentative processes. In this work, powder peanut shells was obtained with an average particle size of 963,2  $\mu\text{m}$  and density ranging according to its particle size. Its chemical characterization presented a dry matter composed by 37,1% of cellulose, 33,4% of hemicellulose and 15% of lignin. Initially, the acid suspension, which will be used in the physical hydrolysis, had its physical properties determined to allow the ultrasonic parameters calculation. Among the properties, there are density, rheological parameters and specific heat, where no influence of pH was verified. These properties could be modeled simultaneously as function of solid concentration and absolute temperature, through empirical and/or proposed models with good accuracy. Acoustic fields were determined and modeled, indicating higher cavitation effect in less concentrated suspensions when submitted to higher applied power. Throughout a experimental design, in suspensions at low biomass concentration (at high treatment time and applied power) occurred higher total sugar release. Besides the consequent reducing sugar release, the amorphous and crystalline regions of cellulose could be affected. This fact evidenced the using of high-intensity ultrasound in pretreatment and its possibility as combined method applied to hydrolysis.*

**Keywords:** power ultrasound, waste, ultrasonic parameters, physical properties, total sugar, crystallinity.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 3.1.</b> Ilustração da estrutura química e composição da celulose. ....                                                                      | 22 |
| <b>Figura 3.2.</b> Estrutura do material lignocelulósico antes (A) e depois (B) do pré-tratamento com ultrassom de potência (AIMIN et al., 2005). .... | 26 |
| <b>Figura 3.3.</b> Classificação das ondas sonoras de acordo com a frequência de vibrações.....                                                        | 28 |
| <b>Figura 3.4.</b> Sistema tipo sonda para aplicação de ultrassom de potência.....                                                                     | 39 |
| <b>Figura 4.1.</b> Moinho de facas MA340 (esquerda) e peneira (direita) utilizados na redução do tamanho de partícula dos resíduos. ....               | 45 |
| <b>Figura 4.2.</b> Aparelho experimental utilizado para determinar o volume das amostras. ....                                                         | 46 |
| <b>Figura 4.3.</b> Sistema utilizado nas medições do campo acústico. ....                                                                              | 58 |
| <b>Figura 4.4.</b> Ultrassom tipo sonda VCX 1500HV utilizado nos ensaios de hidrólise. ....                                                            | 60 |
| <b>Figura 5.1.</b> Distribuição normal de tamanho de partícula para análises de aproximadamente 11g.....                                               | 63 |
| <b>Figura 5.2.</b> Distribuição normal de tamanho de partícula para análises de aproximadamente 17g.....                                               | 64 |
| <b>Figura 5.3.</b> Distribuição normal de tamanho de partícula para análises de aproximadamente 24g.....                                               | 64 |
| <b>Figura 5.4.</b> Gráfico do ajuste dos dados experimentais ao ajuste de RRB. ....                                                                    | 66 |
| <b>Figura 5.5.</b> Gráfico da densidade média da partícula em função do tamanho de médio da partícula. ....                                            | 68 |
| <b>Figura 5.6.</b> Potencial zeta das suspensões de casca de amendoim em pó em diferentes condições de pH. ....                                        | 69 |
| <b>Figura 5.7.</b> Microscopia óptica das cascas de amendoim em diferentes magnificações: a) 10x; b) 40x e c, d e) 100x. ....                          | 70 |
| <b>Figura 5.8.</b> Ajuste linear dos dados experimentais do calor específico em função da concentração de sólidos e temperatura. ....                  | 73 |
| <b>Figura 5.9.</b> Viscosidade aparente a $100\text{ s}^{-1}$ em função da concentração de sólidos e temperatura absoluta. ....                        | 78 |
| <b>Figura 5.10.</b> Tensão residual em função da concentração de sólidos e temperatura absoluta. ....                                                  | 79 |

|                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 5.11.</b> Índice de consistência em função da concentração de sólidos e da temperatura absoluta. ....                                                                            | 79 |
| <b>Figura 5.12.</b> Índice de comportamento em função da concentração de sólidos e da temperatura absoluta. ....                                                                           | 80 |
| <b>Figura 5.13.</b> Viscosidade relativa em função da concentração de casca de amendoim em pó em pH 5.0. ....                                                                              | 80 |
| <b>Figura 5.14.</b> Distribuição do tamanho de partículas baseado no número de partículas (esquerda) e volume de partículas (direita).....                                                 | 81 |
| <b>Figura 5.15.</b> Ajuste dos dados de densidade a um polinômio de segundo grau (esquerda) e gráfico dos valores calculados pelo modelo versus os valores experimentais (direita).....    | 84 |
| <b>Figura 5.16.</b> Valores do gradiente de temperatura ( $dT/dt$ ) em função da concentração de biomassa ( $X$ ) e potência aplicada ( $U$ )......                                        | 85 |
| <b>Figura 5.17.</b> Valores da potência calculada ( $P$ , direita) e intensidade acústica ( $I$ , direita) em função da concentração de biomassa ( $X$ ) e potência aplicada ( $U$ ). .... | 85 |
| <b>Figura 5.18.</b> Eficiência de potência aplicada em função da concentração de biomassa ( $X$ ) e potência aplicada ( $W$ ) .....                                                        | 87 |
| <b>Figura 5.19.</b> Superfície de resposta da produção de açúcares totais ( $S_T$ ) em função da concentração de sólidos ( $X$ ) e potência aplicada ( $U$ )......                         | 90 |
| <b>Figura 5.20.</b> Superfície de resposta da produção de açúcares totais ( $S_T$ ) em função da concentração de sólidos ( $X$ ) e tempo de aplicação ( $t$ ). ....                        | 91 |
| <b>Figura 5.21.</b> Superfície de resposta da produção de açúcares totais ( $S_R$ ) em função da concentração de sólidos ( $X$ ) e potência aplicada ( $U$ )......                         | 92 |
| <b>Figura 5.22.</b> Superfície de resposta da produção de açúcares totais ( $S_R$ ) em função da concentração de sólidos ( $X$ ) e tempo de aplicação ( $t$ ). ....                        | 93 |
| <b>Figura 5.23.</b> Difractograma de Raio-X da casca de amendoim em pó. ....                                                                                                               | 94 |
| <b>Figura 5.24.</b> Superfície de resposta do índice de cristalinidade ( $ICr$ ) em função da concentração de sólidos ( $X$ ) e tempo de aplicação ( $t$ ). ....                           | 95 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1.</b> Composição química de alguns resíduos lignocelulósicos (CASTRO; PEREIRA-JR, 2010).....                                                                        | 20 |
| <b>Tabela 2.</b> Validação do método de determinação da viscosidade utilizando clorobenzeno como substância padrão.....                                                        | 50 |
| <b>Tabela 3.</b> Planejamento experimental dos ensaios de hidrólise física. ....                                                                                               | 59 |
| <b>Tabela 4.</b> Parâmetros do ajuste aos modelos de RRB, GGS e GMM. ....                                                                                                      | 65 |
| <b>Tabela 5.</b> Diâmetros ( $\mu\text{m}$ ) obtidos pelos modelos e intervalo de maior retenção de partículas. ....                                                           | 66 |
| <b>Tabela 6.</b> Densidade média em função do tamanho de partícula.....                                                                                                        | 67 |
| <b>Tabela 7.</b> Composição química dos resíduos de amendoim. ....                                                                                                             | 68 |
| <b>Tabela 8.</b> Calor específico das suspensões ácidas de casca de amendoim em pó em função do pH e concentração de biomassa.....                                             | 72 |
| <b>Tabela 9.</b> Parâmetros das regressões lineares e não-lineares para diferentes modelos representantes do calor específico das suspensões em pH médio de 5,0. ....          | 73 |
| <b>Tabela 10.</b> Parâmetros do ajuste de alguns reogramas à equação de Herschel-Bulkley. ....                                                                                 | 75 |
| <b>Tabela 11.</b> Média e desvio padrão para todos os parâmetros do ajuste de Herschel-Bulkley para as suspensões com 2 e 12% de sólidos. ....                                 | 77 |
| <b>Tabela 12.</b> Densidade das suspensões ácidas de pó de casca de amendoim em diferentes temperaturas, concentrações de biomassa e pH.....                                   | 82 |
| <b>Tabela 13.</b> (cont.) Densidade das suspensões ácidas de pó de casca de amendoim em diferentes temperaturas, concentrações de biomassa e pH. ....                          | 83 |
| <b>Tabela 14.</b> Resultados dos ajustes aos modelos propostos para densidade.....                                                                                             | 84 |
| <b>Tabela 15.</b> Parâmetros dos ajustes e validação estatística da potência transmitida (P) e intensidade acústica (I) nas suspensões ácidas de casca de amendoim em pó. .... | 86 |
| <b>Tabela 16.</b> Parâmetros dos ajustes e validação estatística da eficiência da potência nas suspensões ácidas de casca de amendoim em pó.....                               | 88 |
| <b>Tabela 17.</b> Resultados de açúcares totais, redutores e índice de cristalinidade para cada ensaio. ....                                                                   | 89 |
| <b>Tabela 18.</b> Parâmetros dos ajustes e validação estatística da produção de açúcares totais..                                                                              | 90 |

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b><i>Tabela 19. Parâmetros dos ajustes e validação estatística da produção de açúcares redutores totais.</i></b> ..... | 92 |
| <b><i>Tabela 20. Parâmetros dos ajustes e validação estatística da variação do índice de cristalinidade.</i></b> .....  | 94 |

## SUMÁRIO

|                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>                                      | <b>16</b> |
| <b>2 OBJETIVOS .....</b>                                       | <b>18</b> |
| 2.1 GERAL .....                                                | 18        |
| 2.2 ESPECÍFICOS .....                                          | 18        |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                            | <b>19</b> |
| 3.1 RESÍDUOS INDUSTRIAIS COMO BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....    | 19        |
| 3.2 OS RESÍDUOS DE AMENDOIM COMO FONTE DE BIOMASSA .....       | 20        |
| 3.3 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO ..... | 21        |
| 3.3.1 <i>Celulose</i> .....                                    | 22        |
| 3.3.2 <i>Lignina</i> .....                                     | 22        |
| 3.3.3 <i>Hemicelulose</i> .....                                | 23        |
| 3.3.4 <i>Compostos minoritários</i> .....                      | 23        |
| 3.4 PRÉ-TRATAMENTO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO .....           | 23        |
| 3.4.1 <i>Hidrólise alcalina</i> .....                          | 24        |
| 3.4.2 <i>Hidrólise ácida</i> .....                             | 24        |
| 3.4.3 <i>Hidrólise enzimática</i> .....                        | 25        |
| 3.4.4 <i>Métodos não convencionais de pré-tratamento</i> ..... | 25        |
| 3.5 ULTRASSOM.....                                             | 26        |
| 3.5.1 <i>Parâmetros ultrassônicos</i> .....                    | 28        |
| 3.5.2 <i>Ultrassom de sinal</i> .....                          | 32        |
| 3.5.3 <i>Ultrassom de potência</i> .....                       | 33        |
| 3.5.4 <i>Equipamentos de ultrassom</i> .....                   | 37        |
| 3.5.5 <i>Tipos de transdutores</i> .....                       | 40        |
| 3.5.6 <i>Medidas de potência ultrassônicas</i> .....           | 42        |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                              | <b>45</b> |
| 4.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....                   | 45        |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....                          | 45        |
| 4.2.1 <i>Tamanho de partícula após moagem</i> .....            | 46        |

|                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.2 Densidade das partículas .....                                | 46        |
| 4.2.3 Caracterização química dos resíduos .....                     | 47        |
| 4.2.4 Potencial zeta .....                                          | 48        |
| 4.2.5 Microscopia óptica.....                                       | 48        |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES .....                             | 48        |
| 4.3.1 Determinação do calor específico das suspensões .....         | 48        |
| 4.3.2 Determinação do comportamento reológico das suspensões .....  | 49        |
| 4.3.3 Determinação da densidade das suspensões .....                | 50        |
| 4.4 MODELAGEM E ANÁLISE ESTATÍSTICA .....                           | 52        |
| 4.4.1 Distribuição de tamanho de partícula .....                    | 52        |
| 4.4.2 Calor específico das suspensões .....                         | 53        |
| 4.4.3 Propriedades reológicas das suspensões .....                  | 54        |
| 4.4.4 Densidade das suspensões .....                                | 56        |
| 4.5 IDENTIFICAÇÃO DOS CAMPOS ACÚSTICOS .....                        | 57        |
| 4.6 HIDRÓLISES FÍSICAS .....                                        | 58        |
| 4.6.1 Determinação de açúcares totais .....                         | 60        |
| 4.6.2 Determinação de açúcares redutores .....                      | 60        |
| 4.6.3 Avaliação do índice de cristalinidade .....                   | 61        |
| 4.6.4 Avaliação estatística das hidrólises e campos acústicos ..... | 61        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                              | <b>63</b> |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS .....                               | 63        |
| 5.1.1 Distribuição e tamanho das partículas moídas.....             | 63        |
| 5.1.2 Densidade das partículas .....                                | 67        |
| 5.1.3 Caracterização química .....                                  | 68        |
| 5.1.4 Potencial zeta .....                                          | 69        |
| 5.1.5 Estrutura microscópica .....                                  | 70        |
| 5.1.6 Calor específico das suspensões .....                         | 71        |
| 5.1.7 Comportamento reológico das suspensões .....                  | 73        |
| 5.1.8 Densidade das suspensões .....                                | 81        |
| 5.1.9 Campos acústicos .....                                        | 84        |
| 5.1.10 Avaliação das respostas às hidrólises.....                   | 88        |

|                                           |           |
|-------------------------------------------|-----------|
| <b>6 CONCLUSÕES .....</b>                 | <b>96</b> |
| <b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b> | <b>98</b> |



## 1 INTRODUÇÃO

O crescente problema de emissão de CO<sub>2</sub> devido a algumas formas de obtenção de energia e a crise mundial do petróleo têm influenciado a busca por novas fontes renováveis alternativas de energia. É importante o desenvolvimento de novas técnicas de produção de combustíveis e produtos químicos para garantir o abastecimento mundial de energia. Considerada a única fonte energética adequada e renovável capaz de produzir combustíveis como bioetanol e biodiesel em um curto espaço de tempo, a biomassa apresenta destaque como matéria-prima na obtenção de biocombustíveis (SUN; CHENG, 2002).

A lignocelulose é o tipo de biomassa renovável mais abundante no mundo, com produção mundial anual estimada em 10<sup>10</sup> megatoneladas (SÁNCHEZ; CARDONA, 2008). Segundo os autores, esta biomassa representa a quarta fonte de energia em nível global e abastecendo 75% da população mundial. No contexto energético, satisfaz atualmente 14% da demanda energética mundial, com uma significativa participação na matriz energética dos países subdesenvolvidos, podendo atingir níveis da ordem de 90%.

Neste contexto, o chamado etanol de segunda geração é uma interessante alternativa já que a matéria lignocelulósica não compete com o cultivo de alimentos, e são menos custosas do que o processo de estocagem no setor agrícola (ALVIRA et al., 2010). Claramente, deve haver um gerenciamento rigoroso das práticas agrícolas para evitar a competição entre a produção de biocombustíveis, produtos químicos derivados de biomassa e alimentos.

O processo de produção do etanol celulósico compreende as principais etapas: pré-tratamento do material, hidrólise da celulose e hemicelulose, fermentação dos açúcares liberados, separação do resíduo de lignina e, finalmente, a recuperação e purificação do etanol. A etapa de hidrólise da lignocelulose em açúcares fermentáveis ainda é problemática, já que a digestibilidade da celulose é prejudicada por fatores físico-químicos, estruturais e composicionais.

Visando o problema estrutural, o pré-tratamento é uma etapa essencial para que ocorra a hidrólise de forma eficiente, e tem como objetivo a quebra da estrutura da lignina e a ruptura da estrutura cristalina da celulose (MOSIER et al., 2005).

Estudos utilizando tecnologias emergentes, como ultrassom de potência, vêm sendo propostos para causar alterações no material mediante ondas sonoras. Reduzir a cristalinidade da celulose e produzir açúcares totais ou redutores através da quebra das cadeias celulolíticas

se torna um alvo de interesse aliado às características de aplicação do ultrassom de alta intensidade.

O objetivo deste trabalho é identificar e avaliar as melhores condições de processo, neste caso do ultrassom de potência, para preparar e hidrolisar o material lignocelulósico oriundo da casca do amendoim para a futura produção de bioetanol.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 GERAL**

O presente projeto tem como objetivo principal estudar as melhores condições de hidrólise do material lignocelulósico de amendoim (cascas) com ultrassom de potência.

### **2.2 ESPECÍFICOS**

Como objetivos específicos para o cumprimento do objetivo principal, são propostos:

- Preparar as amostras e caracterizar os pós obtidos;
- Caracterizar quimicamente a estrutura do material lignocelulósico das cascas de amendoim;
- Determinar e modelar as propriedades físicas das suspensões a serem utilizadas nos experimentos de hidrólise;
- Hidrolisar as cascas de amendoim nas diferentes condições de acordo com um planejamento experimental;
- Avaliar e caracterizar a hidrólise através da produção de açúcar total e açúcar redutor a partir do material lignocelulósico de cascas de amendoim e seu índice de cristalinidade durante e após o pré-tratamento com ultrassom de potência;
- Determinar a potência transmitida às suspensões através do método calorimétrico;
- Determinar as melhores condições de hidrólise física utilizando o ultrassom de potência;

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 RESÍDUOS INDUSTRIAIS COMO BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA**

As fontes renováveis mais abundantes encontradas na natureza são compostas, em sua maioria, por materiais lignocelulósicos como resíduos urbanos, agroindustriais e pelas madeiras. Por ser um resíduo, os materiais agroindustriais conferem importância pela sua fácil obtenção após o processamento de matérias-primas que apresentam maior valor agregado, e pela vocação natural que o Brasil possui para sua geração (CASTRO; PEREIRA-JR, 2010).

Assim como a forma e o tamanho da parede celular dos materiais lignocelulósicos variam de espécie para espécie, sua composição química apresenta-se distinta entre os vários representantes lignocelulósicos. De forma geral, a celulose encontra-se em maiores proporções, seguida da hemicelulose e, por fim, da lignina. Mesmo presente em quantidades menores em relação à fração celulósica, a lignina confere limitação suficiente para retardar, ou mesmo impedir completamente, a atuação microbiana sobre o material. A Tabela 1 lista alguns exemplos de resíduos da indústria e/ou agricultura e suas respectivas composições, expressas nas três principais frações.

A base para a aplicação dos bioresíduos é a sua biodegradabilidade, porém seu processamento, desempenho e baixo custo são de longe os aspectos mais importantes levados em consideração quando comparados a outros polímeros. Resíduos, tais como os renováveis provenientes da indústria e agricultura, são exemplos de polímeros naturais de baixo custo (NARAYAN, 1994) e que devem ser estudados e avaliados.

**Tabela 1.** Composição química de alguns resíduos lignocelulósicos (CASTRO; PEREIRA-JR, 2010).

| <b>Material</b>             | <b>Composição (%)</b> |                     |                |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------|----------------|
|                             | <b>Celulose</b>       | <b>Hemicelulose</b> | <b>Lignina</b> |
| Bagaço de cana              | 36                    | 28                  | 20             |
| Palha de cana               | 36                    | 21                  | 16             |
| Palha de milho              | 36                    | 28                  | 29             |
| Palha de trigo              | 39                    | 36                  | 10             |
| Palha de cevada             | 44                    | 27                  | 7              |
| Farelo de cevada            | 23                    | 33                  | 21             |
| Palha de arroz              | 33                    | 26                  | 7              |
| Casca de arroz              | 36                    | 20                  | 19             |
| Palha de aveia              | 41                    | 16                  | 11             |
| Palha de algodão            | 42                    | 12                  | 15             |
| Casca de amendoim           | 38                    | 36                  | 16             |
| Douglas fir                 | 50                    | 18                  | 28             |
| Pinheiro                    | 44                    | 26                  | 29             |
| Salgueiro                   | 37                    | 23                  | 21             |
| Capim elefante              | 32                    | 20                  | 9              |
| Resíduos sólidos municipais | 33                    | 9                   | 17             |
| Papel                       | 43                    | 13                  | 6              |
| Papelão                     | 47                    | 25                  | 12             |
| Jornal                      | 62                    | 16                  | 21             |

### 3.2 OS RESÍDUOS DE AMENDOIM COMO FONTE DE BIOMASSA

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção agrícola de amendoim gerou em 2013 aproximadamente 363 mil toneladas de amendoim em casca (IBGE, 2014). De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados (ABICAB), o amendoim já é considerado a quarta maior cultura do agronegócio brasileiro, uma vez que vem sendo muito utilizado como cultura rotativa e complementar em relação à cana-de-açúcar. De todo amendoim consumido no

mundo, o Brasil exporta atualmente uma fatia de 25% e, somente o estado de São Paulo, concentra 80% de toda a produção nacional (ABICAB, 2012).

De acordo com a ABICAB, o setor que movimenta mundialmente mais de 18 bilhões de reais por ano, é o mesmo que possui uma geração anual de resíduos em torno de 90 mil toneladas somente no Brasil, baseado na porcentagem de casca com relação ao grão inteiro (25 a 30%) (GODOY et al., 1982).

A alta disponibilidade deste recurso se torna aliada ao potencial do material de liberar matéria fermentescível a partir de sua composição média de 38% de celulose, 36% de hemicelulose e 16% de lignina. Seu alto teor de celulose e hemicelulose é semelhante ou até melhor que o bagaço da cana de açúcar e outras fontes lignocelulósicas (CASTRO; PEREIRA-JR, 2010).

Partindo desse ponto de vista, embora as indústrias de processamento e beneficiamento sejam vistas como grandes geradoras de resíduos, surge uma potencial fonte de biomassa que torna altamente importante e urgente o desenvolvimento de programas ou sistemas de otimização para o aproveitamento destes resíduos. Entre os vários processos usados hoje em dia, os mais destacados são:

- Processos térmicos;
- Evaporação e desidratação;
- Co-digestão anaeróbica;
- Pré-tratamentos físicos;
- Pré-tratamento com campos elétricos,
- Pré-tratamentos biológicos
- Pré-tratamentos combinados

As necessidades energéticas na atualidade permitem o desenvolvimento de inúmeras pesquisas e processos, que dependerão da aplicação final e das características do material lignocelulósico (UKITA; IMAI; HUNG, 2006).

### **3.3 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO**

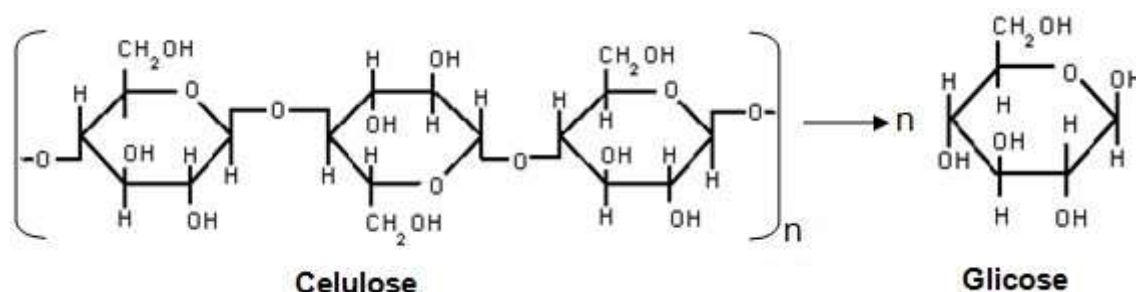
As biomassas lignocelulósicas são compostas principalmente de células vegetais, que, diferentemente das células animais, possuem uma parede celular composta de uma mistura de polissacarídeos e polímeros organizados por ligações covalentes e não-covalentes. Essas paredes celulares são constituídas por três principais frações poliméricas: lignina,

hemicelulose e celulose que, unidas entre si por ligações covalentes, formam uma rede complexa resistente a ataques microbianos. Essas frações majoritárias são responsáveis por 97-99% de toda massa seca desses materiais. Tais frações estão descritas mais detalhadamente, a seguir.

### 3.3.1 Celulose

A celulose, ilustrada na Figura 3.1, é um polímero homogêneo de monômeros de glicose unidos por ligações  $\beta$ -(1,4) com estrutura de domínios parcialmente cristalinos e regiões amorfas menos organizadas. Internamente, as microfibrilas da fração celulósica se encontram dispostas como espirais, de forma a conferir força e flexibilidade ao material. Este material é passível de oxidações parciais que promovem a liberação de compostos novos e intermediários de propriedades valiosas.

Existem várias formas de se oxidar este composto, porém alguns métodos são mais adequados e seletivos para que as cadeias de carbono sejam quebradas em um ponto específico. Assim, as ligações glicosídicas se mantêm intactas para posterior fermentação (AIMIN et al., 2005).



**Figura 3.1.** Ilustração da estrutura química e composição da celulose.

### 3.3.2 Lignina

A celulose encontra-se envolta pela lignina, polímero aromático heterogêneo formado por ligações éter biologicamente estáveis, cuja função é aumentar a resistência da estrutura a ataques químicos e enzimáticos.

A lignina é um biopolímero não composto por carboidratos. Neste composto, encontram-se ligações complexas e cruzadas de cadeias aromáticas de carbonos ligados a fenilpropanos, por exemplo, os quais reduzem a acessibilidade da celulose às enzimas e

agentes químicos. Suas ligações são de difícil quebra, podendo ser efetuada em diferentes processos industriais como na produção de papel.

Além de seu efeito protetor da celulose, a lignina tem várias aplicações, incluindo sua utilização como matéria-prima para produção de resinas fenólicas, poliésteres, estabilizantes, carbono ativado, além de efeito catalisador (BONINI et al., 2005; DE PAOLI; FURLAN, 1985; HAYASHI et al., 2000).

### **3.3.3 Hemicelulose**

Por último, atuando como elo químico entre a celulose e a lignina, a hemicelulose é um heteropolissacarídeo de natureza ramificada composto principalmente por monômeros de 5 carbonos (GÍRIO et al., 2010; PANDEY, 2009). Este é um polímero composto por diversas unidades de blocos de pentoses (xilose, raminose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose), ácidos urônicos (ácidos 4-O-metilglucurônico e galacturônico) e radicais acetila. Tipicamente, são solubilizados de paredes despectinadas por meio de um álcali forte (1 – 4 M NaOH) (TAIZ; ZEIGER, 2006). Sua composição característica resulta em materiais flexíveis, porém altamente resistentes à ação de espécies químicas.

### **3.3.4 Compostos minoritários**

Dentre os compostos minoritários, estão as pectinas e proteínas. Similarmente as hemiceluloses, as pectinas são formadas por um grupo heterogêneo de polissacarídeos. Esse composto formador de gel é o mais solúvel dos polissacarídeos da parede celular, podendo ser extraídas com água quente ou com queladores de cálcio (TAIZ; ZEIGER, 2006).

Além dos polissacarídeos, as paredes vegetais contêm várias classes de proteínas estruturais, como, por exemplo, as glico-proteínas, as proteínas ricas em prolina e as ricas em glicina. Outra classe encontrada são as proteínas arabinogalactanas (AGP), responsáveis pela adesão entre as células. Estas, por sua vez, são hidrossolúveis constituídas em até 90% de resíduos de açúcares (em sua maioria, galactose e arabinose)(GASPAR et al., 2001).

## **3.4 PRÉ-TRATAMENTO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO**

Para obter um material lignocelulósico com uma estrutura que permita a ação dos agentes químicos, físicos ou biológicos, são necessários pré-tratamentos para provocar a



redução da estrutura cristalina da celulose e aumento da porosidade do material (MCMILLAN, 1994). A proposta do pré-tratamento é degradar a lignina que impede o acesso à celulose, aumentando a superfície de atuação das enzimas e microrganismos. Esta é a primeira etapa do processo de degradação da celulose e, sendo assim, de suma importância para reduzir os custos do processamento e melhorar sua eficiência (LEE; IYER; TORGET, 1999).

Dentre os pré-tratamentos, encontram-se os tratamentos físicos (como processos de trituração, moagem e métodos térmicos), os tratamentos enzimáticos e os tratamentos químicos (hidrólises ácidas ou básicas), os quais são eficientes na remoção e recuperação da porção de hemicelulose na forma de açúcares solúveis, e rompem a lignina, deixando-a solúvel em soluções aquosas de  $H_2O_2$  ou amônia (SUN; CHENG, 2002). Tratamentos físicos são efetivos na redução do tamanho de partícula e da cristalinidade da biomassa, embora seja menos eficiente e demande mais energia do que tratamentos químicos (SILVA et al., 2012).

#### **3.4.1 Hidrólise alcalina**

A hidrólise por meio de agentes alcalinos (por exemplo, NaOH, KOH) é realizada pelo inchamento da celulose cristalina e amorfa, destruindo as interações entre a lignina e os carboidratos por reações de saponificação das ligações intermoleculares ésteres. Toda lignina e parte da hemicelulose podem ser removidas pela hidrólise alcalina, assim este pré-tratamento é amplamente utilizado para melhorar a digestibilidade da celulose na hidrólise enzimática, podendo ocorrer em condições de operação mais severas (SUN; CHENG, 2002).

#### **3.4.2 Hidrólise ácida**

Os tratamentos ácidos têm demonstrado rompimento efetivo das pontes de hidrogênio, levando a uma dissipação da estrutura intracristalina celulolítica (ADEL et al., 2010; SUN; CHENG, 2002).

A hidrólise ácida libera oligômeros e monossacarídeos e foram já modeladas como uma reação homogênea, na qual o ácido catalisa a quebra da hemicelulose a xilose, e em seguida a quebra da xilose em furfural (MOSIER; LADISCH; LADISCH, 2002).

O uso de agentes hidrolizantes como ácido sulfúrico, estabiliza os nanocristais de celulose formados e evitam sua aglomeração (ARAKI; KUGA, 2001). Além disso, o uso do ácido sulfúrico tem um alto potencial de degradação da celulose e corrosividade.

Uma alternativa também é a utilização de ácido maleico, que apresenta alta eficiência na produção de glicose, com o mínimo de degradação da mesma (MOSIER et al., 2001). Em condições apropriadas, existe a hipótese de que os grupos carboxílicos nas extremidades deste ácido podem ser capazes de estabilizar os nanocristais de celulose na solução (FILSON; DAWSON-ANDOH, 2009).

### **3.4.3 Hidrólise enzimática**

A hidrólise enzimática da biomassa, pela utilização de celulases após pré-tratamentos, tem ganhando muita atenção na área acadêmica e na indústria. As celulases são mistura de endogluconases, exogluconases e celobiohidrolases, e catalisam a degradação da celulose até oligômeros de acordo com o seguinte mecanismo:

- i. Endogluconases quebram as ligações glicosídicas  $\beta$ -(1,4) ao longo da cadeia do polímero, e ligações livres são criadas;
- ii. Exogluconases, como  $\beta$ -glucosidases, atuam nas terminações redutoras e não redutoras para liberar oligossacarídeos;
- iii. Celobiohidrolases agem no polímero nas terminações redutoras liberando celobiose;

Assim, a celulose é hidrolisada a glicose, e tais reações podem ser influenciadas pela concentração de substrato, produtos de inibição, temperatura de reação e pH (ERIKSSON; BÖRJESSON; TJERNELD, 2002; HOSSEINI; SHAH, 2011a;2011b; KIM; DALE, 2004).

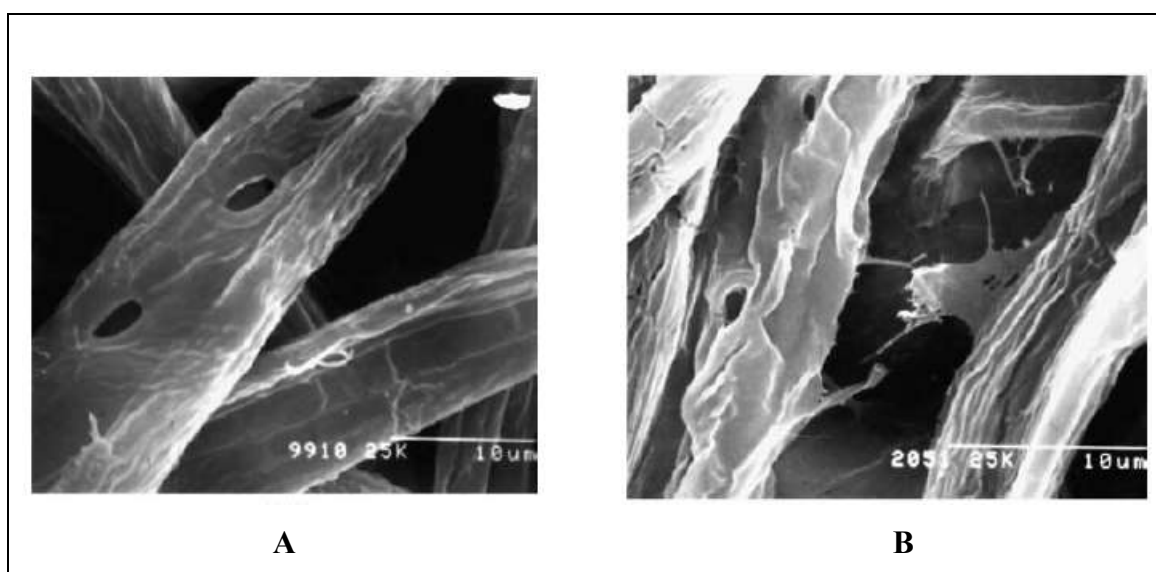
### **3.4.4 Métodos não convencionais de pré-tratamento**

Dentre os métodos não convencionais para o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, encontra-se a irradiação por micro-ondas, um tratamento físico-químico que envolve tanto os efeitos térmicos e como os não térmicos, quando usados na biomassa (MA et al., 2009; ZHU et al., 2005).

Devido sua grande área superficial, as nanopartículas também têm sido utilizadas no pré-tratamento da biomassa para melhorar a área de contato como catalisadores. Estas

partículas são mais acessíveis aos átomos de oxigênio das ligações éteres da celulose. A alta resistência ácida destas partículas é útil para catalisar as ligações  $\beta$ -glicosídicas da celulose (FANG et al., 2011; LIAO et al., 2010).

Um principal destaque são os estudos sobre a influência do ultrassom de potência e aplicação de fluidos supercrítico no aumento da acessibilidade e reatividade da celulose (AIMIN et al., 2005; GAO et al., 2010; SASMAL; GOUD; MOHANTY, 2012). Aimin et al. (2005) avaliaram por microscopia eletrônica de varredura, o efeito da aplicação de ultrassom de potência sobre a estrutura cristalina da celulose (Figura 3.2).



**Figura 3.2.** Estrutura do material lignocelulósico antes (A) e depois (B) do pré-tratamento com ultrassom de potência (AIMIN et al., 2005).

Altas taxas de hidrólise enzimática foram observadas após o uso do ultrassom, devido aos efeitos de cavitação causados pela introdução dos campos acústicos dentro do material lignocelulósico, fato que aumenta o transporte de água ao longo da celulose cristalina (BENAZZI et al., 2013). Além disso, o impacto mecânico pelo colapso das microbolhas causadas pela cavitação provocam benefícios na superfície do substrato sólido para ação das enzimas (YACHMENEV et al., 2009).

Estes efeitos, formas de atuação e parâmetros de processo estão descritos mais detalhadamente no próximo item.

### 3.5 ULTRASSOM

Em geral a produção de ultrassom consiste na conversão de qualquer tipo de energia em energia acústica. A princípio, a energia fornecida pela fonte pode ser elétrica, magnética ou mecânica. O modo de como se conduzirá este processo dependerá das necessidades de geração e, principalmente, da intensidade necessária de saída e frequências (CARLIN, 1972).

Qualquer produção de sistema ultrassônico tem dois componentes essenciais, uma fonte de energia e um transdutor. O transdutor é responsável por transformar a energia fornecida pela fonte em energia acústica com as características necessárias de frequência e intensidade (RECUERO, 1995). Transdutores, em geral, são formados por um conjunto de elementos que leva a energia que vem da fonte a uma série de mudanças. Essas alterações produzem ondas mecânicas, denominadas de ultrassom. Outros componentes da estrutura do transdutor são elementos mais ou menos passivos, que são responsáveis por melhorar a transferência de energia acústica.

A energia acústica é um dos tipos fundamentais de energia que são encontrados na natureza. As ondas sonoras são oscilações mecânicas no tempo e espaço que ocorrem no material em que são propagadas. Essas ondas são elásticas e precisam de um meio material para sua propagação (CARLIN, 1972), pois ao contrário das ondas eletromagnéticas, não são transmitidas através de vácuo.

Ultrassons são ondas acústicas de frequência superior ao limite de audição humana (>20 kHz). A presença do ultrassom é muito difundida na natureza, porém o limite de frequência de audição humana é menor do que de muitos animais. É o caso, por exemplo, de cães que podem superar os 50 kHz, ou morcegos e golfinhos que estão próximos a 100 kHz, fazendo disso seu principal meio de comunicação.

O uso do ultrassom pelo homem começou em 1880, quando o casal Curie descobriu o efeito piezoelétrico, que constitui a base sobre a geração da maioria dos transdutores ultrassônicos modernos. No entanto, o primeiro transdutor ultrassônico foi um apito, desenvolvido por Galton em 1883 ao estudar os limites de audição humano. A primeira aplicação comercial dos ultrassons se deu em 1917 com os “rastreadores de sons” (*eco-sounder*) inventados e desenvolvidos por Langevin (KUTTRUFF, 1991). Estes sistemas, como o SONAR (*SOund Navigation And Ranging*), foram usados para a detecção de submarinos durante a 2ª Guerra Mundial. Posteriormente, surgiram os microscópios de varredura ultrassônica e inúmeras aplicações não destrutivas na área médica e metalúrgica (CÁRCEL, 2003).

Por outro lado, se o ultrassom for aplicado com potência suficiente, é possível afetar um processo, um produto ou uma reação química. Muitos destes efeitos são produzidos pela cavitação, fenômeno o qual foi identificado em 1895 nas hélices dos barcos. Se o movimento das hélices era muito rápido, bolhas de cavitação eram formadas e acabavam corroendo as lâminas por erosão. Desde 1945, aumentou-se o conhecimento sobre o fenômeno da cavitação e o desenvolvimento de novos equipamentos e transdutores para aplicar o ultrassom com um nível de potência considerável (MASON; LORIMER, 2002).

Para entender melhor as diferentes aplicações do ultrassom, é necessário saber quais são os principais parâmetros que as caracterizam. Após definir os parâmetros ultrassônicos, o ultrassom também pode ser caracterizado de acordo com seus parâmetros de aplicação entre ultrassom de sinal (ou baixa intensidade) ou ultrassom de potência (ou alta intensidade).

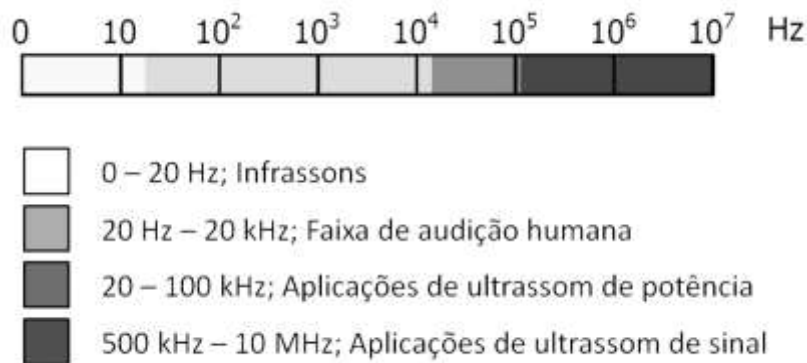
### 3.5.1 Parâmetros ultrassônicos

Os ultrassons, como qualquer tipo de onda, são caracterizados por uma série de parâmetros como:

#### 3.5.1.1 Frequência

A frequência se define como o número de vibrações ou ciclos completos por unidade de tempo. A unidade no sistema internacional é Hertz (Hz), definido pelo número de ciclos completos por segundo. O inverso da frequência é o período, que se define pelo tempo necessário para se completar um ciclo vibracional.

Os ultrassons podem ser classificados quanto à frequência de acordo com a Figura 3.3:



**Figura 3.3.** Classificação das ondas sonoras de acordo com a frequência de vibrações.

### 3.5.1.2 Velocidade

A velocidade de propagação do ultrassom é constante para um determinado tipo de material em determinadas condições, sendo função exclusivamente de suas propriedades físicas. Esta propriedade faz com que a velocidade das ondas possa caracterizar um tipo de material.

Existem diferentes tipos de velocidade que são convenientes definir. As mais importantes são as velocidades de fase e as de grupo. As velocidades de fase são aquelas medidas por uma onda de frequência única ao se propagar através de um meio. A velocidade de grupo é a velocidade com que se propaga uma onda composta de várias frequências simples (CARLIN, 1972).

### 3.5.1.3 Comprimento de onda

O comprimento de onda ( $\lambda$ ) é definido como a distância que separa dois pontos consecutivos que vibram na mesma frequência. Pode ser obtido através da velocidade ( $V$ ) e frequência ( $f$ ):

$$\lambda = \frac{V}{f} \quad (3.1)$$

### 3.5.1.4 Intensidade

A intensidade de uma onda é definida como a energia média transmitida através de uma unidade de área perpendicular a direção de propagação da onda. A intensidade acústica é proporcional ao quadrado da pressão acústica (MASON; LORIMER, 2002):

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (3.2)$$

onde  $I$  é a intensidade acústica ( $\text{W/m}^2$ );  $P_A$  é a pressão acústica máxima (atm);  $\rho$  é a densidade do meio ( $\text{kg/m}^3$ ) e  $c$  é a velocidade da onda ( $\text{m/s}$ ) ao se propagar no meio.

Como a intensidade pode ser afetada por diversos fatores, é comum utilizar-se uma intensidade de referência para os níveis de audição humana, sendo ela  $I_0 = 10^{-12} \text{ W/m}^2$ .

### 3.5.1.5 Densidade de energia

A energia acústica é uma energia fundamental que se pode dissipar na forma de calor. Ela representa o trabalho realizado ao deslocar a matéria do meio que, por outro lado, está sujeita a forças contrárias ao deslocamento pelo próprio meio.

Para uma onda plana, a densidade de energia pode ser expressa como:

$$E = \frac{I}{c} \quad (3.3)$$

onde  $E$  é a densidade de energia ( $\text{J/m}^3$ ),  $I$  é a intensidade acústica ( $\text{W/cm}^2$ ) e  $c$  a velocidade da onda ( $\text{m/s}$ ). Como a energia (em J) pode ser expressa por unidades de Newton por metro (Nm), as unidades de densidade de energia se transformam em  $\text{N/m}^2$ , que formam a unidade de pressão em Pascal. Assim, a densidade de energia de uma onda se relaciona com a pressão acústica.

### 3.5.1.6 Potência

A potência acústica é a energia total irradiada por uma fonte por unidade de tempo. Pode ser obtida pela equação:

$$P = IS \quad (3.4)$$

onde  $S$  representa a área da superfície do emissor ( $\text{m}^2$ ) e  $P$  a potência acústica (W).

Uma forma de expressar a potência consiste na utilização de notação em decibéis. O decibel acústico se define como o logaritmo em base 10 do quociente entre a intensidade (ou potência) determinada no meio e a intensidade (ou potência) de referência ( $10^{-12} \text{ W/m}^2$ ).

$$dB = 10 \log \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (3.5)$$

### 3.5.1.7 Impedância acústica específica

A impedância acústica ( $Z$ ) é definida pelo razão entre a pressão acústica e a velocidade de propagação da onda no meio. Em geral,  $Z$  é um parâmetro complexo que se pode dividir em uma parte real, a componente resistora, e outra imaginária, a componente reatora (MCCLEMENTS; GUNASEKARAN, 1997).

Quando uma onda ultrassônica chega a uma interface, da mesma forma que a luz, parte da onda é transmitida e outra parte se reflete. A reflexão é produzida quando uma onda incidente muda de direção de propagação sem trocar de meio de propagação. Os ângulos incidente e refletido são iguais. A porção de energia refletida dependa da diferença entre as impedâncias acústicas dos meios. Quanto maior ela for, maior será a proporção de energia refletida e menor a energia transmitida.

Esta característica apresenta uma grande importância nas aplicações de ultrassons. Se a proporção de onda incidente que é refletida for muito elevada, os efeitos do gerados pelo ultrassom serão mais intensos na interface. Entretanto, se a proporção é muito elevada, os maiores efeitos são observados no interior do meio.

### 3.5.1.8 Atenuação

Durante a propagação de uma onda acústica plana através de um meio, a intensidade da onda diminui com o aumento da distância da fonte emissora. A intensidade a certa distância é dada pela seguinte equação:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (3.6)$$

onde  $d$  é a distância entre a fonte de emissão da onda e o ponto considerado e  $\alpha$  é considerado o coeficiente de atenuação, ou absorção. Esta atenuação pode ser consequência da reflexão, dispersão ou difração da onda, ou pode ser resultado da conversão de parte da energia cinética contida na onda.

Em aplicações em líquidos, as forças viscosas se opõem à vibração das partículas. Isso faz com que parte da energia acústica se degrade em forma de calor, elevando a temperatura do meio. Para um dado líquido, a certa temperatura, a relação entre o coeficiente de atenuação e o quadrado da frequência acústica ( $\alpha/f^2$ ) aplicada permanece constante (MASON;



LORIMER, 2002). Um aumento na frequência supõe um aumento no coeficiente de atenuação, portanto, uma diminuição da intensidade ao longo do espaço.

### **3.5.2 Ultrassom de sinal**

O uso de ultrassom de baixa intensidade iniciou-se pela aplicação em ramos como metalurgia, medicina e a própria tecnologia de alimentos. Pelo número de estudos sendo realizados, essa tecnologia aponta um grande futuro no campo alimentar. Caracterizações de propriedades físicas, por exemplo, são baseadas nos parâmetros das ondas acústicas fornecidos ao passarem por um material.

Os métodos mais conhecidos usados para fazer medições com ultrassom consistem na utilização de dois transdutores colocados em lados opostos, ou colocamos no mesmo lado, atuando um como emissor e outro como receptor (KOČIŠ; FIGURA, 1996; MULET et al., 1999). Esse método é utilizado para a caracterização de materiais através da determinação de medidas de velocidade, atenuação e absorção (POVEY, 1997). Assim, por exemplo, se o sinal atravessa uma descontinuidade dentro do material, parte de sua energia é atenuada e diminui a intensidade do sinal.

Este tipo de ultrassom geralmente trabalha com intensidades ultrassônicas menores que  $1 \text{ W/cm}^2$  e frequências maiores que 100 kHz. Baixas intensidades e altas frequências são usadas quando não se deseja causar nenhuma alteração no material, permitindo análises rápidas, precisas, de baixo custo, simples e não destrutivas das propriedades do produto durante seu processamento (BERMÚDEZ-AGUIRRE; MOBBS; BARBOSA-CÁNOVAS, 2011; MCCLEMENTS; GUNASEKARAN, 1997).

A estrutura e composição dos alimentos são fatores determinantes para avaliação da sua qualidade e custo. Vários trabalhos têm demonstrado o potencial do ultrassom como ferramenta analítica para caracterização de várias propriedades dos alimentos. Exemplos disso estão estudos sobre a composição da carne e seus produtos (BENEDITO et al., 2001), quantidade de açúcar e álcool em bebidas (KRAUSE et al., 2011), umidade em méis (CAMARA; LAUX, 2010), deterioração de óleo durante frituras (BENEDITO et al., 2002), conteúdo de estruturas semi-cristalinas de gordura (COUPLAND, 2004), propriedades mecânicas de queijos (CHO; IRUDAYARAJ, 2003), diminuição dos glóbulos de gordura de

leite homogeneizado (MILES; SHORE; LANGLEY, 1990), variações no tamanho de partícula em emulsões alimentícias (GAN; PALLAV; HUTCHINS, 2006), entre outros.

Estas aplicações são permitidas uma vez que ocorrem mudanças significantes nas propriedades acústicas, como velocidade das ondas, fator de atenuação, impedância, conforme variações na estrutura ou composição do alimento (CHANDRAPALA et al., 2012).

O controle da atividade microbiana é uma etapa importante na cadeia de produção dos produtos, e os parâmetros afetados pelos microrganismos também podem ser detectados pelas ondas de ultrassom em embalagens assépticas de leite (ELVIRA et al., 2006), por exemplo.

Além disso, corpos estranhos como vidro, metal, plásticos, partículas em suspensão ou defeitos em estruturas internas (BENEDITO et al., 2002) são possíveis de serem verificados.

### **3.5.3 Ultrassom de potência**

O ultrassom de alta intensidade, ou de potência, é usado para afetar um processo específico ou um produto. Isso é possível graças aos efeitos que uma onda ultrassônica de alta intensidade é capaz de produzir no meio, pela aplicação de intensidades maiores ( $> 1 \text{ W/cm}^2$ ) e frequências mais baixas ( $< 100 \text{ kHz}$ ), quando comparado ao ultrassom de sinal.

Os efeitos do ultrassom de potência podem ser de natureza física, química ou mecânica (LIANG, 1993) e podem ser usados em campos tão diversos como a limpeza, secagem, filtração, a inativação de microrganismos e enzimas, extração, etc. Estes efeitos podem ser explicados por vários mecanismos associados. No entanto, nem todos os mecanismos envolvidos são conhecidos e compreendidos. Alguns destes efeitos são descritos a seguir.

#### **3.5.3.1 Cavitação**

Quando as ondas ultrassônicas são propagadas através de um meio, uma série de compressões e descompressões é induzida por meio de deslocamento molecular. Nos ciclos de compressão, pressões positivas no líquido fazem com que as moléculas tendam a se aproximar. Em ciclos de descompressão, o efeito é o contrário. Ele gera zonas de baixa pressão que tendem a separar as moléculas. Se a intensidade do ultrassom é suficientemente alta, o vácuo criado durante o ciclo de descompressão pode superar as forças atrativas das

moléculas do líquido, principalmente a tensão superficial, formando então bolhas de cavitação (MASON; CORDEMANS, 1996).

Dois tipos da cavitação são possíveis de se classificar, a cavitação estável ou não inercial e a cavitação inercial ou transitória (LEIGHTON, 1999). A cavitação estável ocorre quando as variações no tamanho das bolhas não são importantes, ou acontecem após muitos ciclos (ATCHLEY; CRUM, 1985). Neste caso, as bolhas sofrem oscilações regulares de tamanho devido aos sucessivos ciclos de compressão e descompressão. Este tipo de cavitação geralmente ocorre quando a intensidade não é muito alta e/ou quando ondas ultrassônicas são de altas frequências (LEIGHTON, 1999).

A cavitação transitória aparece quando variações no tamanho das bolhas são de grande relevância. Neste caso, o ciclo de crescimento de bolhas é maior do que o ciclo de diminuição, o que provoca um crescimento rápido das bolhas e seu rompimento. Este fenômeno de cavitação geralmente ocorre sob intensidades ultrassônicas elevadas e baixas frequências. Uma cavitação estável pode ser convertida a transitória, devido ao crescimento das bolhas até se romperem de forma estável (LEIGHTON, 1999).

São muitos os parâmetros que podem definir a intensidade da cavitação, seja na forma de energia liberada como no tipo de cavitação. Estes fatores estão relacionados tanto com as ondas ultrassônicas como com o meio tratado (BOISTIER-MARQUIS; LAGSIR- OULAHAL; CALLARD, 1999). Entre eles, cabe destacar:

- A frequência das ondas: o aumento da frequência aumenta a oscilação dos ciclos de compressão e descompressão, fazendo com que a intensidade para ocorrer a cavitação seja maior (MASON; LORIMER, 2002).
- A intensidade: ao aumentar a intensidade do campo acústico, as bolhas aumentam mais rapidamente de tamanho, e isto traduz em um aumento do número de bolhas que se rompem por unidade de tempo (VERCET, 1998).
- A viscosidade: para que se formem as bolhas, as pressões negativas devem superar as forças coesivas do líquido (MASON; LORIMER, 2002), ou seja, para líquidos muito viscosos, as forças coesivas são maiores, dificultando a ocorrência da cavitação. Neste caso, a diminuição da tensão superficial, pela ação de agentes tensoativos, facilita a cavitação (BOISTIER-MARQUIS et al., 1999).

- A pressão de vapor do líquido: quando o líquido tem um caráter mais volátil, ele apresenta maior pressão de vapor. Assim, a presença da fase gasosa nas bolhas de cavitação facilita a cavitação, embora ela se proceda de forma menos violenta, já que o gás atua como amortecedor de choque entre as bolhas.
- A temperatura: o aumento da temperatura supõe uma diminuição da viscosidade e aumento da pressão de vapor do meio. Neste caso, a cavitação é facilitada, porém a liberação de energia pelo colapso das bolhas deve ser levada em conta através da avaliação de uma temperatura ótima (MASON; LORIMER, 2002).
- A pressão ambiente: maiores pressões dificultam a cavitação, porém quando a cavitação ocorre sob pressões maiores, os efeitos causados são mais agressivos (VERCET, 1998).

O colapso e rompimento das bolhas de cavitação liberam uma quantidade de energia que pode produzir diversos efeitos químicos e mecânicos. No momento em que ocorre o choque entre as bolhas, temperaturas de 4000 K e pressões de 100 MPa podem ser alcançadas. O colapso gera uma densidade de colisão de 1,5 kgf/cm<sup>2</sup> e gradientes de pressão de 2 TPa/cm. Por outro lado, estes pontos quentes duram aproximadamente 0,1  $\mu$ s e os índices de resfriamento são de 10<sup>10</sup> K/s (MASON; CORDEMANS, 1996).

O colapso das bolhas é tão rápido e potente que produz forças no líquido capazes de romper as ligações de materiais poliméricos. Em sistemas sólido-líquido podem apresentar-se efeitos mecânicos significativos. O colapso das bolhas é assimétrico quando se produz nas proximidades de uma superfície sólida. Uma corrente de líquido é formada no sentido da bolha, atravessando e atingindo a superfície do sólido. O efeito é equivalente a uma corrente de alta pressão, sendo um dos motivos pelo qual o ultrassom pode ser usado em processos de limpeza. Além disso, pode incrementar os processos de transferência de massa e energia entre o líquido e o sólido pela ruptura das camadas limites de difusão (MASON; CORDEMANS, 1996).

### **3.5.3.2 Aquecimento**

A intensidade de uma onda durante sua propagação através do meio diminui com o aumento da distância a partir do emissor. Como consequência da propagação, as moléculas do meio se encontram vibrando, e a resistência viscosa a esta vibração é o que converte parte da

energia acústica em calor (MASON; LORIMER, 2002). Isso constitui o denominado efeito termoacústico que permite utilizá-lo para medir a intensidade acústica do campo ultrassônico produzido (LIANG, 1993).

A absorção de ultrassons, e consequentemente a elevação de temperatura do meio, depende das características viscosas do material a ser atravessado, da frequência e da potência ultrassônica. Conforme aumenta a viscosidade do meio e a frequência das ondas, maior é a absorção.

De forma geral, o aquecimento produzido pelo ultrassom geralmente não é muito elevado e pode representar um incremento de poucos graus no início do tratamento (MASON; LORIMER, 2002). É importante ter isto em mente quando projeta-se tratamentos a uma determinada temperatura, já que variações na temperatura podem ocorrer ao longo da aplicação.

### **3.5.3.3 Microagitação**

Os ultrassons podem causar turbulências importantes nas interfaces líquido-sólido e gás-sólido, conhecidas como correntes acústicas ou microcorrentes (LIANG, 1993). Esta microagitação ocorre pela interação da onda acústica com o sólido. A importância desta agitação encontra-se na interface (BORISOV; GYNKINA, 1973) e, portanto pode afetar de maneira importante a camada limite de difusão. Uma redução da camada limite pode aumentar a transferência de matéria convectiva, inclusive em sistemas onde uma agitação convencional não é possível.

Quando uma onda ultrassônica encontra um obstáculo, ela interage com ele em função do comprimento de onda, frequência e tamanho do material. Se o obstáculo é grande comparado ao comprimento da onda, praticamente toda a onda é refletida e fenômenos de difração podem ocorrer. Se o obstáculo for menor que a onda, ele se moverá com ela e não haverá reflexão (CARLIN, 1972).

### **3.5.3.4 Efeitos estruturais**

Quando se aplica um campo acústico de alta intensidade a um fluido, a agitação e a força cisalhante podem afetar suas propriedades estruturais, particularmente sua viscosidade. Assim, os fluidos newtonianos mantêm suas características newtonianas, mas os fluidos

dilatantes tendem a se tornar mais espessos e os tixotrópicos a se tornarem menos viscosos (MURALIDHARA; ENSMINGER; PUTNAM, 1985).

No caso de sólidos, os ciclos sucessivos de zonas de compressão e descompressão produzem uma rápida compressão e relaxação dos materiais. Seria o caso análogo ao que se produz com uma esponja que é apertada e soltada repetidamente. Este efeito, denominado “efeito esponja” (GALLEGO-JUÁREZ, 1999), influencia operações interessantes como a transferência de matéria em sistemas sólido-gás, como secagem, ou em sistemas sólido-líquido, como por exemplo, desidratação osmótica.

Em materiais mais densos é possível produzir microfraturas em sua estrutura, favorecendo a criação de canais microscópicos na direção normal à propagação da onda durante as fases de descompressão, e paralelamente, nas fases de compressão (MURALIDHARA et al., 1985).

### **3.5.4 Equipamentos de ultrassom**

Os diferentes sistemas de aplicação de ultrassons são adaptados aos tipos de transdutores que utilizam. Assim, os transdutores que operam mediante fluidos são equipamentos robustos e muito simples, porém suas condições de operação dependem da rapidez do bombeamento do líquido.

A maioria dos sistemas utilizados para aplicação de ultrassom de alta intensidade se baseiam em sistemas eletroacústicos, principalmente piezoelétricos e em menor escala, os magnetoestrictivos. O equipamento necessário para qualquer uma dessas aplicações é o mesmo, constituído de três partes essenciais:

- Gerador: responsável por converter a energia elétrica da rede na frequência requerida;
- Transdutor: encarregado de converter esta corrente de alta frequência em vibrações mecânicas;
- Sistema de aplicação: transporta a energia acústica gerada pelo transdutor até o meio que se deseja tratar, podendo amplificar essa energia;

#### **3.5.4.1 Banhos ultrassônicos**

Provavelmente, os banhos ultrassônicos são os sistemas de produção de ultrassom mais econômicos e mais acessíveis, sendo por isto, o elemento de maior parte dos trabalhos de pesquisas publicados (MASON, 1999). De forma geral, os banhos consistem de um tanque de aço inoxidável que possuem transdutores acoplados em sua base. Esses transdutores são conectados a um equipamento eletrônico capaz de estabelecer as condições necessárias de frequência e intensidade para excitá-los.

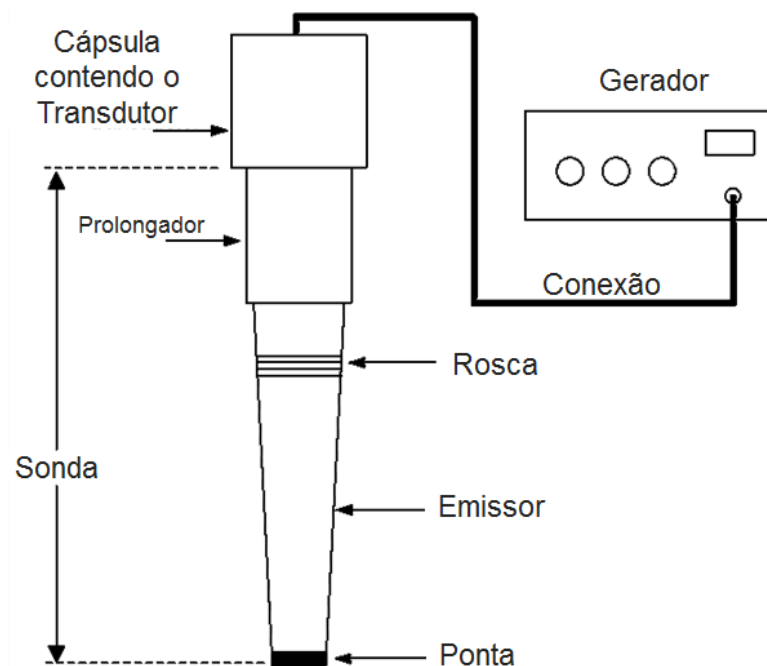
Para seu correto funcionamento, os banhos são geralmente preenchidos com líquido. O tratamento é bem realizado em meio líquido ou em recipientes submersos no mesmo. Ao vibrar, os transdutores fazem vibrar a base do tanque, convertendo-a em um emissor de ondas acústicas.

Todos os emissores de ondas e suas sucessivas reflexões provocam a criação de zonas de máxima e mínima intensidade (MULET et al., 2003), logo, pode-se deduzir que a altura de líquido em um banho pode influenciar muito no campo gerado, sendo indicado sempre trabalhar com os níveis de líquido estabelecidos pelos fabricantes.

Cabe citar como vantagens que são equipamentos simples, relativamente econômicos e fáceis de encontrar no mercado. As desvantagens dizem respeito à dificuldade para medir as intensidades ultrassônicas reais produzidas, ao fato de trabalharem com pouca potência, quando comparados com outros equipamentos, às variações de intensidade dentro do banho conforme a posição das amostras e à dificuldade de trabalhar com temperaturas menores que a ambiente.

#### **3.5.4.2 Sistemas tipo sonda**

Estes sistemas se baseiam na transmissão da energia ultrassônica produzida pelo transdutor mediante uma sonda metálica. São utilizados para aplicações tanto em líquidos como em gases. Esse sistema consiste de um gerador que produz um sinal elétrico, na frequência e potência desejadas, um transdutor piezoelétrico que transforma a energia elétrica em energia acústica, e uma sonda que transmite essa energia acústica ao meio a ser tratado (Figura 3.4). Praticamente todos os equipamentos dispõem de um controle de potência e a possibilidade de aplicar os sinais em pulsos.



**Figura 3.4.** Sistema tipo sonda para aplicação de ultrassom de potência.

O material utilizado na fabricação das sondas deve ter certo grau de resistência dinâmica, baixas perdas acústicas e resistência à erosão produzida pela cavitação (CÁRCEL, 2003). Os materiais mais utilizados são ligas de titânio.

O projeto das sondas também tem sua importância destacada. O comprimento da mesma deve ser metade do comprimento da onda. Se, por questões operacionais, necessita-se de sondas de maior comprimento, este deve ser múltiplo de tal medida.

Para aplicações em líquidos, uma sonda cilíndrica se limita a transmitir o sinal acústico produzido ao longo do transdutor. Se a forma é cônica, ou com uma redução exponencial de diâmetro, o sinal se amplificará com um ganho que segue a relação  $D/d$ , sendo  $D$  o diâmetro do transdutor e  $d$  o diâmetro da ponta da sonda (KUTTRUFF, 1991).

Um aspecto importante destes sistemas é o desgaste das sondas. A cavitação gerada no meio produz um grande esforço mecânico que ocasiona a erosão da ponta da sonda. Dessa maneira, se formam irregularidades na superfície da sonda que impedem a correta emissão de ondas planas. Devido a este fenômeno, se produzem várias ondas que se anulam entre si, supondo uma perda na eficiência da geração de ondas.

A erosão também implica na diminuição do comprimento total da sonda que deixa de ser múltiplo do comprimento das ondas, comprometendo a otimização geométrica do



equipamento. Apesar das consequências econômicas, muitos sistemas incluem sondas com pontas descartáveis que evitam a erosão devido ao uso intenso.

Classificam-se como outro tipo de sondas, aquelas utilizadas para aplicações em gases. Um dos principais problemas da aplicação dos ultrassons é o bom acoplamento entre o transdutor e o meio de tratamento. Os meios gasosos apresentam uma baixa impedância acústica específica e uma elevada absorção acústica que dificultam a propagação.

### **3.5.5 Tipos de transdutores**

Os transdutores são dispositivos formados um conjunto de elementos. Entre eles, destaca-se um, o qual é o elemento principal do sistema responsável pela produção dos ultrassons. A energia que provém da fonte provoca uma série de variações nas dimensões e na forma desse elemento principal. Essas variações produzem ondas mecânicas que constituem o ultrassom. Os demais componentes da estrutura do transdutor são elementos mais ou menos passivos que se encarregam de melhorar a transferência de energia acústica. Os principais pontos a considerar nos transdutores são a capacidade de potência, o rendimento da conversão de um tipo concreto de energia em energia acústica, a amplitude e distribuição da vibração e a direção da radiação emitida (GALLEGO-JUÁREZ, 1999).

Os transdutores podem ser classificados em 3 grupos principais:

#### **3.5.5.1 Transdutores operados mediante fluidos**

Este tipo de transdutor converte a energia cinética de um fluido em energia acústica, sendo o apito o mais popular. Seu funcionamento consiste em fazer passar um jato de gás por uma cavidade através de um orifício. Outro exemplo são as sirenes, onde a geração de ultrassom se dá graças ao movimento rápido de um sólido por ação de uma corrente de gás a alta pressão. O sólido interage com o fluxo de gás e produz um som da mesma frequência que a perturbação produzida pelo gás (MASON; LORIMER, 2002).

Os transdutores operados por líquidos consistem em bombear o líquido para uma câmara através de um orifício. A câmara dispõe de uma lâmina delgada de aço que começa a vibrar pela ação da corrente do fluido. A vibração é o que cria as ondas acústicas (MASON, 1999).

### **3.5.5.2 Transdutores magnetoestrutivos**

Este tipo de transdutor foi o primeiro utilizado em escala industrial para gerar ultrassom de alta intensidade. Seu funcionamento se baseia na propriedade que alguns materiais, como o níquel, têm de reduzir seu tamanho quando são colocados em um campo magnético e de retomar ao tamanho original quando este campo desaparece (CARLIN, 1972).

Se o campo magnético se aplica em uma série de pulsos curtos, o transdutor vibra na mesma frequência em que os pulsos são aplicados. Sua principal vantagem é sua característica resistente e duradoura, além de proporcionar sinais muito potentes (KUTTRUFF, 1991).

Dentre as desvantagens estão uma frequência limite de 100 kHz, devido às características máximas de resposta dos materiais ao campo magnetoestrutitivo, e a baixa eficiência elétrica (inferior a 60%), resultantes em grandes perdas na forma de calor.

### **3.5.5.3 Transdutores piezoelétricos**

Estes são os transdutores mais utilizados para aplicação de ultrassons. Seu funcionamento é baseado no efeito piezoelétrico que alguns cristais têm. O efeito piezoelétrico é composto de dois efeitos contrários, o efeito direto e o efeito indireto. O efeito direto ocorre ao exercer uma pressão sobre este tipo de material, gerando uma força em cada face do cristal de igual intensidade, porém de sentidos contrários. O efeito inverso, ou indireto, ocorre quando aplica-se uma força igual porém de sentidos contrários em cada uma das faces dos cristais, este se contrai e expande em função da polaridade das cargas. Se é aplicada uma corrente elétrica com variações de polaridade suficientemente rápidas pode-se gerar uma vibração na peça que produz a onda acústica.

Os materiais mais empregados nos transdutores atuais são de cerâmica. Essas cerâmicas piezoelétricas são materiais constituídos por um aglomerado de cristais ferroelétricos que estão orientados aleatoriamente (GALLEGO-JUÁREZ, 1999). As cerâmicas são geralmente adicionadas de alguns elementos metálicos com uma dupla ação. Por um lado, atua como proteção da cerâmica, por serem frágeis, e por outro lado agem como dissipador de calor e impedem o superaquecimento da cerâmica. Os materiais metálicos que são geralmente usados são ligas de alta qualidade mecânica, entre os quais destacam-se os de titânio.

Os mais comumente utilizados na aplicação do ultrassom de potência são transdutores do tipo "sanduíche", montados a partir de um par de cerâmica, polarizados em sentidos

opostos. Este conjunto acopla duas partes de metal cilíndrico comprimindo a estrutura com um parafuso no eixo axial. O comprimento dos cilindros está relacionado com o comprimento de onda. As vantagens de transdutores piezoelétricos são sua grande capacidade de produzir alta energia ultrassônica, abrangendo praticamente toda a gama de frequências e fatores de conversão de energia elétrica alta, sendo em alguns casos, superiores a 95% (MASON, 1999). No entanto, eles têm algumas limitações. Temperaturas acima de 100 - 120°C e envelhecimento da cerâmica podem causar sua despolarização.

### **3.5.6 Medidas de potência ultrassônicas**

Como nem toda a energia elétrica fornecida ao transdutor é transformada em energia acústica, todos os sistemas apresentam um determinado rendimento na transformação da energia elétrica em energia mecânica. E ainda mais, não é toda a energia mecânica produzida pelo transdutor que é transmitida para o meio, principalmente devido às características de acoplamento do transdutor com o meio.

As características do meio líquido, como a viscosidade, também são responsáveis pela atenuação das ondas (RASO et al., 1999). Portanto, a quantidade de energia que a amostra recebe não pode ser determinada exclusivamente pela energia elétrica consumida (CÁRCEL, 2003). A partir daí, surge a necessidade de utilizar métodos adequados para caracterizar os campos acústicos reais que são introduzidos em um determinado processo.

Os parâmetros importantes que se devem determinar são a frequência e a intensidade acústica. Normalmente, a frequência não oscila mais do que 5 a 10% da frequência nominal do sistema indicado pelo fabricante. Já a intensidade acústica resulta em maiores variações. Existem numerosos métodos utilizados por diversos autores para medir a intensidade no meio. Cada método apresenta valores diferentes, daí sua dificuldade na comparação e reprodução dos resultados (RASO et al., 1999).

Muitos dos métodos utilizados se baseiam na medida de variação de alguns parâmetros. Berlan e Mason (1996) propuseram uma classificação:

- Métodos térmicos: incluem os métodos que usam calorímetros, termopares, sondas de adsorção e dilatômetros acústicos;
- Medidas no transdutor: inclui medidas elétricas ou mecânicas no transdutor;

- Métodos baseados em efeitos mecânicos diretos: incluem medidas de impedância acústica, sondas acústicas, forças de radiação, distorção de superfície de líquidos, de velocidade de partículas e métodos ópticos;
- Métodos baseados em efeitos secundários de propagação do som e cavitação: encontram-se medidas de variação no volume, ruído, condutividade, efeitos elétricos e eletrocinéticos, sonoluminescência e sondas químicas;

De todos estes, destacam-se, pela facilidade e repetibilidade, o uso de hidrofone e o método calorimétrico com respeito à determinação do calor gerado. O método calorimétrico é o mais utilizado, e mede a geração de calor durante a aplicação do ultrassom, resultante da resistência das moléculas ao movimento dos ultrassons. A quantidade gerada é proporcional à intensidade do campo acústico e pode ser estimada pelo aumento da temperatura (MARGULIS; MAXIMENKO, 1991).

Em geral, este tipo de método apresenta uma elevada precisão em torno de 7% (BERLAN; MASON, 1996) e repetibilidade de 5% (RASO et al., 1999). A técnica consiste essencialmente em medir o aumento de temperatura por unidade de tempo em um meio aplicado de ultrassom pela equação:

$$P = mc_p \left( \frac{dT}{dt} \right) \quad (3.7)$$

onde  $m$  é a massa do meio,  $c_p$  é o calor específico e  $dT/dt$  é a variação de temperatura causada pela aplicação do ultrassom. A partir daí, determina-se uma potência introduzida que pode ser expressa em forma de intensidade, dividindo a potência pela superfície de emissão de ultrassons, ou em forma de densidade de potência, dividindo a potência pelo volume tratado.

Como o método considera que toda energia acústica que é introduzida no meio é transformada em calor (RASO et al., 1999), a variação de temperatura deve ser muito precisa, uma vez que, sob elevadas intensidades acústicas, a variação térmica também será. Isso significa que para melhorar a precisão do método, equipamentos de medidas com curto tempo de respostas são necessários.

A medida do aumento da temperatura pode ser realizada em condições adiabáticas ou não adiabáticas. Em um sistema ideal, o recipiente contendo o material deve estar perfeitamente isolado para evitar perda de calor ao ambiente, porém, não há necessidade de

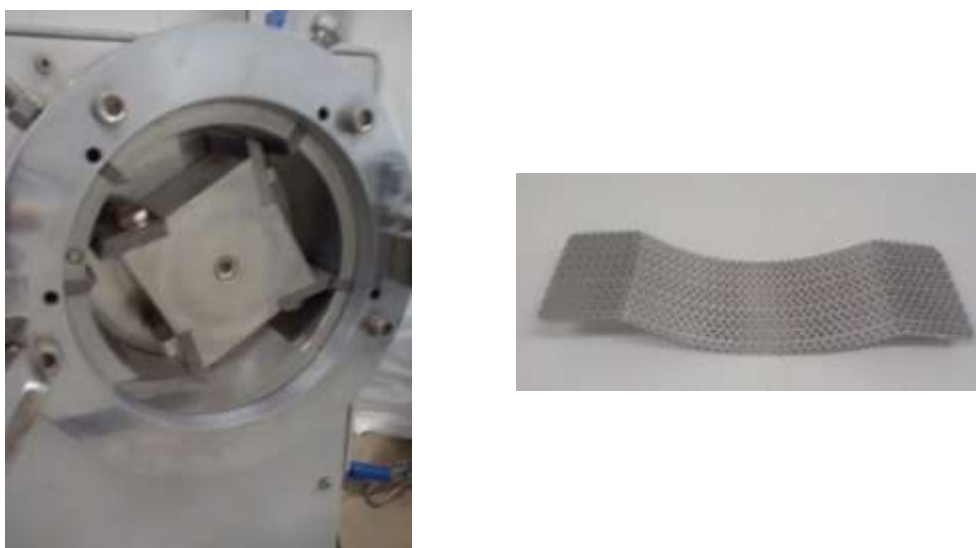
obter condições adiabáticas. O aumento da temperatura com o tempo tem caráter linear (RASO et al., 1999), podendo ser desprezado o curto período de tempo inicial de aplicação.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Resíduos de cascas de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) foram adquiridos da empresa COPLANA (Cooperativa Agroindustrial), situada na cidade de Jaboticabal, estado de São Paulo, Brasil. As cascas limpas e secas foram fornecidas em embalagens de polipropileno de 20 kg, que foram armazenadas sob condições controladas de umidade relativa ( $< 40\%$ ) e temperatura ambiente ( $28 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

As cascas de amendoim secas foram moídas empregando um moinho de rotor vertical com facas móveis e fixas modelo MA340 (Marconi, Piracicaba, Brasil) a uma velocidade de 1750 rpm com uma malha de 1 mm (vide Figura 4.1).



**Figura 4.1.** Moinho de facas MA340 (esquerda) e peneira (direita) utilizados na redução do tamanho de partícula dos resíduos.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

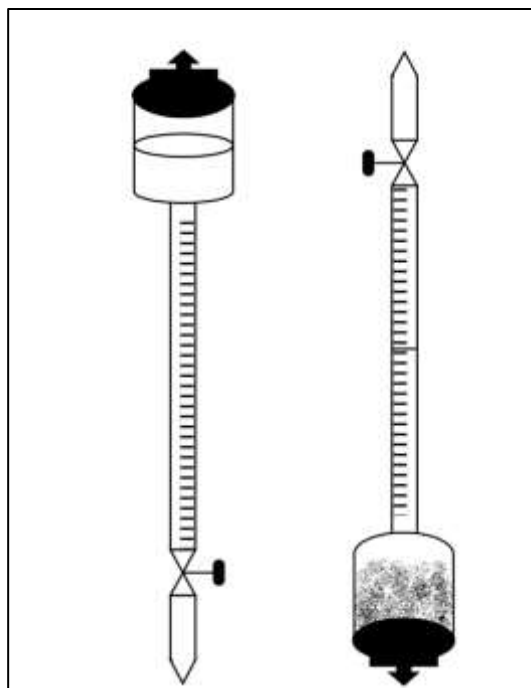
Visto que as propriedades ultrassônicas dependem diretamente das características do material a ser tratado, procurou-se estudar as propriedades físicas e químicas das cascas e das suspensões ácidas de cascas de amendoim. As análises realizadas estão descritas a seguir:

#### 4.2.1 Tamanho de partícula após moagem

Após moagem, as partículas das amostras foram separadas através de um conjunto de peneiras da série Tyler mesh 10, 14, 20, 28, 35, 48, 65 e 100, obtendo partículas com tamanhos de 1,7, 1,18, 0,85, 0,60, 0,425, 0,30, 0,210 e 0,15 mm, respectivamente. Para isto, diferentes quantidades de amostra foram colocadas na malha superior do conjunto (maior diâmetro de abertura), que se encontravam empilhadas sobre uma base vibratória, onde foram separadas por gravidade até a obtenção dos diferentes tamanhos de partículas. O tempo de vibração da base foi de 5 minutos. Os ensaios foram repetidos até obter uma quantidade representativa de amostra para cada tamanho de partícula.

#### 4.2.2 Densidade das partículas

A densidade aparente da partícula ( $\rho_{ap}$ ) ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) foi determinada a temperatura ambiente pelo método de deslocamento de líquido usando tolueno como o meio líquido. Aproximadamente entre 50 a 100 g de cada amostra foram imersos em tolueno de acordo com o esquema mostrado na Figura 4.2. Foi empregada uma balança eletrônica para medir o peso com uma precisão de 1 mg.



**Figura 4.2.** Aparelho experimental utilizado para determinar o volume das amostras.

Para os experimentos, 16 repetições foram avaliadas para cada nível de tamanho de partícula. O aparelho foi calibrado utilizando sacarose em pó (grau alimentício) com densidades bulk e aparente conhecidas: teórica  $\rho_b = 800 \text{ g/m}^3$ ;  $\rho_{ap} = 1588 \text{ kg/m}^3$  (RAHMAN, 1995) e experimental  $\rho_b = 866 \text{ g/m}^3$ ;  $\rho_{ap} = 1551,8 \text{ kg/m}^3$ , usando 11 repetições.

#### 4.2.3 Caracterização química dos resíduos

Para caracterizar o material de estudo, foram realizadas análises de umidade, matéria seca, celulose, hemicelulose, lignina e açúcares totais.

Usando uma estufa a vácuo, foi determinado o teor de água e matéria seca das cascas de amendoim, segundo o método AOAC 926.12 (AOAC, 1997). Para obtenção de celulose, hemicelulose e lignina, utilizou-se o método descrito por Van Soest e Wine (1967) e Van Soest (1967) através de extrações por refluxo de detergente neutro e depois detergente ácido por 90 min, utilizando aproximadamente 10 g de sólido triturado. A diferença entre o peso inicial das amostras e o peso obtido das amostras secas obtidas originou os valores de fibra que não são solúveis em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA). A FDA (contendo celulose, lignina e cinzas) foi submetida a lavagens com ácido sulfúrico concentrado (72 % m/m) sob agitação magnética a cada hora por 3 horas, mantendo temperatura de 20°C. O resíduo da filtração foi lavado com água destilada quente até obter uma concentração de ácido de aproximadamente 3%, podendo assim, ser pesado e incinerado para obtenção da porcentagem de lignina. O teor de celulose foi obtido pela diferença de FDA e lignina, enquanto a hemicelulose é calculada pela diferença de FDN e FDA.

Para determinação dos açúcares totais, foram utilizados os hidrolisados de FDA e FDN. Estes hidrolisados foram centrifugados a 12000 rpm à 20 °C e, após remover o sobrenadante, os açúcares foram extraídos com etanol a 50%, passados por um cartucho Sep-Pak® C18 (Waters Associates, Milford, MA, USA) e filtrados através de um disco de nylon de 0,45 mm. A separação e quantificação foram feitas em uma coluna  $\mu$ bondapak-NH<sub>2</sub> (30 cm  $\times$  3.9 mm id, Waters, Milford, MA, USA) e em detector de índice de refração (IR) usando CH<sub>3</sub>CN e H<sub>2</sub>O (80:20 v:v) como fase móvel. A concentração foi determinada com base em padrões externos pré-determinados.



#### **4.2.4 Potencial zeta**

O potencial zeta ( $\zeta$ ) das suspensões de casca de amendoim em pó foi determinado usando um equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Worcestershire, Reino Unido). Suspensões contendo 0.01% (m/m) de casca de amendoim em pó foram previamente preparadas nos diferentes pH (3,0, 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0) usando soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na concentração de 0.05% (m/m). Cada amostra foi inserida nas cubetas para realizar as medições em triplicata.

#### **4.2.5 Microscopia óptica**

A morfologia das partículas foi analisada através de microscopia óptica. Utilizando lâminas e lamínulas de vidro, as partículas foram observadas em magnificações de 10x, 40x e 100x usando um microscópio Carl Zeiss Model Axio Scope A.1 (Zeiss, Alemanha). As imagens foram avaliadas usando o software Image J v1.36b de domínio público. Através deste software, os pixels são convertidos em micrômetros através de uma escala, o que permitiu avaliar as imagens capturadas quanto à relação de tamanho. O comprimento (L) e largura (d) de 20 partículas foram determinados para o cálculo da relação de tamanho ( $a_r$ ) fazendo L/d em cada magnificações e em diferentes campos de visão.

### **4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES**

#### **4.3.1 Determinação do calor específico das suspensões**

O pó de casca de amendoim foi peneirado utilizando uma peneira mesh 150, da série Tyler, para obtenção de um pó de tamanho médio de partícula de 106  $\mu\text{m}$ , de forma a garantir que os sólidos não precipitem e/ou obstruam a microseringa durante a preparação das amostras para análise calorimétrica.

As suspensões foram preparadas em diferentes concentrações de sólidos: 0,00; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 e 0,12  $\text{g.g}^{-1}$ , utilizando uma balança analítica (modelo AUX220, Shimadzu, Japão) e com as soluções de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0, preparadas e estabilizadas por 3 dias com água destilada e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,001%.

Em triplicata, amostras de aproximadamente 5  $\mu\text{L}$  foram adicionadas em painéis de alumínio (ref 0219-0062, Perkin Elmer, EUA) utilizando uma microseringa de 25  $\mu\text{L}$  (Agilent, Santa Clara, EUA) e seladas hermeticamente.

Através de um calorímetro diferencial de varredura DSC 8000 (Perkin Elmer, Shelton, EUA), o calor específico ( $c_p$ ) foi determinado pelo método ASTM E-1269-05 para sólidos e líquidos termicamente estáveis (ASTM-E1269, 2005). O método consiste em submeter o material a um fluxo de calor ( $K \cdot \text{min}^{-1}$ ) sob atmosfera controlada, e monitorar a diferença de fluxo de calor e alterações de energia no material.

O equipamento foi calibrado com índio (ponto de fusão 429,75 K,  $\Delta H_f = 28,45 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) sob fluxo de calor de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . O gás de purga utilizado foi nitrogênio (com pureza de 99,5%) à aproximadamente  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

As placas de alumínio ( $24,01 \pm 0,04 \text{ mg}$ ) foram usadas tanto como linha de base, como recipiente para o material de referência, seja ele discos padrões de safira de diâmetro de 3 mm (ref 0219-1268, Perkin Elmer, Shelton, EUA) (ARCHER, 1993) ou amostras de suspensões.

As amostras foram pesadas antes e depois das análises. O programa de temperatura utilizado nos procedimentos foi o mesmo para a linha de base, material de referência e amostras: isotérmico a 293,13 K por 4 min, seguido de fluxo de calor de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  até atingir a isoterma de 328,13 K por 4 min. Para análises dos dados térmicos obtidos, foi utilizado o programa PYRIS 10.1 (Perkin Elmer, Shelton, EUA).

Foi possível obter o calor específico de acordo com a Equação (4.1), onde  $D_s$  é o deslocamento vertical entre as curvas das amostras e a curva do material de referência a uma dada temperatura (mW),  $W_s$  é a massa de amostra (kg), e  $\theta$  o fluxo de calor ( $\text{K s}^{-1}$ ):

$$c_p = \frac{D_s}{W_s \theta} \quad (4.1)$$

#### 4.3.2 Determinação do comportamento reológico das suspensões

As suspensões foram preparadas em diferentes concentrações de sólidos: 0,00, 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 e 0,12  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , usando uma balança analítica (modelo AUX220, Shimadzu, Japão). Tais concentrações foram obtidas utilizando cascas de amendoim em pó, separadas em peneiras Tyler entre mesh 12 e 20, com distribuição de tamanho de partícula caracterizada por difração a laser em um Mastersizer S model MAM 5005 (Malvern Instruments, Reino Unido). O pH das soluções utilizadas nas suspensões foram de 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0, usando as mesmas soluções preparadas e estabilizadas por 3 dias com água

destilada e ácido sulfúrico diluído (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 0,001%. Assim que preparadas, as suspensões foram inseridas imediatamente no equipamento para realizar as medidas.

As análises reológicas foram realizadas em um reômetro AR-G2 (TA Instruments, EUA) com a geometria SPC (*Starch Pasting Cell*) para evitar a sedimentação das partículas. Amostras de aproximadamente 28 cm<sup>3</sup> foram necessárias em cada corrida com taxas de deformações pré-estabelecidas de 0 a 260,5 s<sup>-1</sup> em estado estacionário. A temperatura das análises (1, 10, 20, 30, 40, 50 e 60°C) foi controlada com utilização do banho termostático do equipamento.

Os dados de tensão de cisalhamento foram extraídos pelo sistema de aquisição de dados Universal Analysis 2000 versão 4.7 (TA Instruments, EUA).

Clorobenzeno foi utilizado como substância padrão na calibração. As medições contidas na Tabela 2 não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,050$ ) com relação aos dados tomados como referência na literatura.

**Tabela 2.** Validação do método de determinação da viscosidade utilizando clorobenzeno como substância padrão.

| Substância<br>padrão                               | Temperatura | Viscosidade * | Média ±<br>Desvio ** | IC (95%)      | <i>p</i> |
|----------------------------------------------------|-------------|---------------|----------------------|---------------|----------|
| Clorobenzeno<br>(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl) | 0°C         | 1,058         | 1,056 ± 0,0104       | (1,049;1,063) | 0.596    |
|                                                    | 25°C        | 0,753         | 0,751 ± 0,0071       | (0,746;0,755) | 0.377    |
|                                                    | 50°C        | 0,575         | 0,578 ± 0,0060       | (0,574;0,582) | 0.087    |

\* Dados de Lide (1993).

\*\* Desvio padrão para 11 dados.

#### 4.3.3 Determinação da densidade das suspensões

A densidade ( $\rho$ , kg/m<sup>3</sup>) foi determinada para as mesmas suspensões utilizadas nas análises reológicas, nas mesmas temperaturas. As análises foram realizadas em um picnômetro volumétrico padrão DIN ISSO 3507 de 50 mL (Brand, Wertheim, Alemanha), equipado com tampa e termômetro graduado com sensibilidade de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . A temperatura das análises foi estabelecida com o auxílio de um banho termostático MA-159 (Marconi, São Paulo, Brasil).

Para cada medição, o picnômetro foi calibrado com água destilada de acordo com os procedimentos descritos no método ASTM-D1480 (ASTM, 1989) usando o picnômetro e uma balança de grau analítico de precisão 0,0001 g (modelo AUX220, Shimadzu, Japão) da seguinte forma:

- a) O picnômetro foi cheio com água destilada, previamente equilibrada no banho termostático na temperatura desejada, e cuidadosamente seco por fora e pesado em balança analítica, obtendo-se  $M_w$ .
- b) Após a remoção da água e secagem completa do picnômetro, o mesmo foi cheio com a suspensão de biomassa, na concentração desejada e equilibrado na mesma temperatura da água utilizada no item a). Após a pesagem, foi obtido o valor de  $M_s$ .

As etapas a) e b) descritas acima foram repetidas para cada temperatura e concentração desejadas, onde a densidade foi obtida por:

$$\left( \frac{\rho_s}{\rho_w} \right)_T = \left( \frac{M_s / V_s}{M_w / V_w} \right)_T \quad (4.2)$$

Onde, por definição,  $\rho_s$  é a densidade da suspensão na temperatura  $T$  e  $\rho_w$  é a densidade da água na mesma temperatura. Sendo  $V_s$  e  $V_w$  os volumes das suspensões de biomassa e da água, respectivamente, e considerando que são teoricamente iguais no picnômetro, a equação (4.2) pode ser reescrita como:

$$\left( \frac{\rho_s}{\rho_w} \right)_T = \left( \frac{M_s}{M_w} \right)_T \quad (4.3)$$

Com o uso de valores tabelados de  $\rho_w$  nas temperaturas desejadas, pode-se então obter  $\rho_s$  por:

$$\rho_s = \rho_w \left( \frac{M_s}{M_w} \right)_T \quad (4.4)$$

## 4.4 MODELAGEM E ANÁLISE ESTATÍSTICA

### 4.4.1 Distribuição de tamanho de partícula

Foram testados três modelos de distribuição de tamanho para descrever as cascas de amendoim moídas. Foram eles: Gates-Gaudin-Schuhmann (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e Gaudin-Meloy Modificado (GMM).

O modelo GGS é representado por Harris (1968) segundo:

$$Y = \left( \frac{x}{k} \right)^m \quad (4.5)$$

onde  $Y$  é a fração mássica do material mais fino do que a abertura da peneira ( $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$  total);  $x$  é a abertura da peneira de ordem  $n$  (m);  $k$  é o parâmetro que representa o tamanho médio das partículas [m] e  $m$  é o parâmetro que representa a dispersão (adimensional), também chamado de derivada de Schuhmann.

O modelo de distribuição do tamanho de partículas, conhecido como Rosin-Rammler-Bennet (ALLEN, 1997), é representado por:

$$Y = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{x}{x_R} \right)^n \right] \quad (4.6)$$

onde  $Y$  é a fração mássica do material mais fino do que a abertura da peneira ( $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$  total);  $x$  é a abertura da peneira de ordem  $n$  (m);  $x_R$  é o parâmetro que representa o tamanho médio das partículas (m) e  $n$  é o parâmetro que representa a dispersão. Os menores valores de  $n$  são associados com uma distribuição mais dispersa, enquanto que valores mais elevados implicam em uma estrutura cada vez mais uniforme (BEKE, 1964).

Por fim o modelo de GMM (HARRIS, 1968) é representado por:

$$Y = 1 - \left( 1 - \left( \frac{x}{x_0} \right)^r \right)^m \quad (4.7)$$

onde  $Y$  é a fração mássica do material mais fino do que a abertura da peneira ( $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$  total);  $x$  é a abertura da peneira de ordem  $n$  (m);  $x_0$  é o parâmetro que representa o tamanho da maioria das partículas (m);  $m$  é a derivada de Schuhmann (adimensional) e  $r$  é a razão do módulo de tamanho com base em  $x_0$ .

#### 4.4.2 Calor específico das suspensões

Obtidas as médias e desvios dos valores experimentais do calor específico, gráficos do calor específico foram plotados em função da variável temperatura absoluta e concentração de biomassa. Através da ferramenta de análise de variância (ANOVA) do programa STATISTICA 10 (StatSoft Inc, Tulsa, EUA), verificou-se a significância da influência e o tipo de dependência das variáveis na resposta ( $c_p$ ) com base em um grau de confiabilidade de 95%.

A influência do pH foi avaliada pelo teste de Tukey em um intervalo de confiança de 95% em amostras de mesma concentração e temperatura em diferentes pH. Depois de verificado, o pH foi incluído ou não na modelagem.

Pelo programa OriginPro 8.0 (OriginLab, Northampton, EUA), os gráficos de superfície foram ajustados às seguintes equações de diferentes graus de dependência:

$$c_p = \alpha_1 + a_2 X_s \quad (4.8)$$

$$c_p = \alpha_1 + a_2 X_s + a_3 T \quad (4.9)$$

$$c_p = a_1 + a_2 X_s^M + a_3 T \quad (4.10)$$

Nas equações,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  e  $M$  são constantes empíricas do modelo,  $X_s$  representa a concentração de sólidos (%) e  $T$  a temperatura absoluta (Kelvin).

Neste trabalho, a representatividade dos modelos foi avaliada pelos índices de correlação ( $R^2$ ) e/ou erros médios relativos (EMR), os quais podem ser extraídos pelas equações (4.11) e (4.12), respectivamente. Valores de erro médio relativo abaixo de 10% representam modelos de boa precisão, validando seu posterior uso (CASTELL-PALOU et al., 2012).

$$R^2 = 1 - \frac{S_{xy}^2}{S_y^2} \quad (4.11)$$

$$EMR(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|c_{P_i} - \overline{c_{P_i}}|}{c_{P_i}} \quad (4.12)$$

onde  $S_{xy}$  é o desvio padrão do modelo estimado ( $J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $S_y$  é o desvio padrão das amostras ( $J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $\overline{c_{P_i}}$  é o calor específico calculado pelo modelo ( $J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $c_{P_i}$  é o calor específico experimental ( $J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $n$  é o número de dados experimentais utilizados nas regressões.

#### 4.4.3 Propriedades reológicas das suspensões

O comportamento reológico do produto estudado foi verificado através do modelo de Herschel-Bulkley para fluidos inelásticos não newtonianos, onde nas equações a seguir  $\tau$  (Pa) é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\dot{\gamma}$  é a taxa de deformação ( $1/s$ ) e  $\eta$  (Pa.s) é a viscosidade aparente (HOLDSWORTH, 1993; STEFFE, 1996).

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad \text{para } |\tau| > \tau_0 \text{ e } \dot{\gamma} \neq 0 \quad (4.13)$$

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1} + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad (4.14)$$

Os parâmetros do modelo descrito são a tensão inicial de escoamento  $\tau_0$  (Pa), o índice de consistência  $k$  (Pa.s) e o índice de comportamento do fluido,  $n$  (adimensional). Três outros modelos podem ser derivados do modelo de Herschel-Bulkley (HOLDSWORTH, 1993; STEFFE, 1996):

- Modelo Power Law (ou de Ostwald de Waele): comportamento pseudoplástico ( $n < 1,0$ ) ou comportamento dilatante ( $n > 1,0$ ) na ausência de tensão inicial de escoamento ( $\tau_0 = 0,0$ ), como apresentado pelas Equações (4.15) e (4.16):

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (4.15)$$

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (4.16)$$

- Modelo de Bingham: Dependência linear entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento ( $n = 1,0$ ) com presença de tensão inicial de escoamento, como apresentado pela Equação (4.17), onde  $\eta_B$  (Pa s) é a viscosidade plástica:

$$\tau = \tau_0 + \eta_B \dot{\gamma} \text{ para } |\tau| > \tau_0 \text{ e } \dot{\gamma} \neq 0 \quad (4.17)$$

$$\eta = \eta_B + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad (4.18)$$

- Modelo de Newton: Fluido puramente viscoso com  $\tau_0 = 0,0$  e  $n = 1,0$ , como apresentado pela Equação (4.19), onde  $\eta$  (Pa s) é a viscosidade newtoniana.

$$\tau = k \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma} \quad (4.19)$$

Em alimentos, as variáveis mais importantes que influenciam os parâmetros reológicos são  $\tau_0$ ,  $k$ ,  $n$ ,  $\eta_B$ ,  $\eta$ , a temperatura e a composição (ASSIS et al., 2006; TAVARES et al., 2007; TELIS-ROMERO; TELIS; YAMASHITA, 1999).

Dessa forma, o efeito da concentração pode ser correlacionado com o fator pré-exponencial do componente específico da concentração, como uma função de potência ou como uma função exponencial (FLAUZINO et al., 2009). A fração de sólidos é um fator relevante, pois a reologia das suspensões depende fortemente das forças hidrodinâmicas que atuam sobre a superfície das partículas (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

Adaptando equações do tipo Arrhenius, foram usados os modelos apresentados nas Equações (4.20), (4.21) e (4.22), relacionando simultaneamente a temperatura e a concentração, como utilizado por Telis-Romero et al. (2007) para extrato de café e descritos por Magerramov et al. (2007), a partir de modelos propostos por Rao (1986):

$$\tau_0, k, n, \eta_B, \eta = A + B \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) X_S^C \quad (4.20)$$



$$\tau_o, k, n, \eta_B, \eta = \exp\left(A + BX_S + \frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.21)$$

$$\tau_o, k, n, \eta_B, \eta = A \exp\left(BX_S + CX_S^2 + \frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.22)$$

onde  $A$ ,  $B$  e  $C$  são parâmetros empíricos do modelo,  $X_S$  representa a concentração de sólidos (%),  $T$  a temperatura absoluta (Kelvin),  $E_a$  a energia de ativação (J/mol) e  $R$  a constante universal dos gases (8,314 J/mol K).

Foi caracterizada a dependência dos parâmetros reológicos com a temperatura e a concentração de sólidos, com auxílio da análise de variância.

Para suspensões, é comum usar os valores de viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) em função do fração volumétrica de sólidos. A viscosidade relativa é dada pela relação entre a viscosidade da suspensão ( $\eta_s$ ) e do dispersante ( $\eta_d$ ) (SANTANA; SATO; CUNHA, 2012).

#### 4.4.4 Densidade das suspensões

As diferenças significativas entre os valores da densidade, para cada concentração e temperatura, foram avaliadas em função do pH pelo teste de Tukey ao nível de confiança de 95%. Através desta análise, optou-se por levar em conta o pH ou não nas equações a seguir, que correlacionam a densidade utilizando polinômios de diferentes ordens:

$$\rho = \beta_1 + \beta_2 X_S + \beta_3 T \quad (4.23)$$

$$\rho = \beta_1 + \beta_2 X_S + \beta_3 T + \beta_4 X_S^2 + \beta_5 T^2 \quad (4.24)$$

$$\rho = \beta_1 + \beta_2 X_S + \beta_3 T + \beta_4 X_S^2 + \beta_5 T^2 + \beta_6 X_S^3 + \beta_7 T^3 \quad (4.25)$$

Nos polinômios acima,  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6$  e  $\beta_7$  são constantes empíricas dos modelos,  $X_S$  representa a concentração de sólidos (%) e  $T$  a temperatura absoluta (Kelvin). A acuracidade dos modelos foi estudada com base na análise de variância da densidade frente à alteração das variáveis, do  $R^2$  e do erro médio relativo (%).

#### 4.5 IDENTIFICAÇÃO DOS CAMPOS ACÚSTICOS

Os procedimentos experimentais foram realizados nas suspensões ácidas de casca de amendoim em pó de 4 - 12% (m/m) utilizando um ultrassom UP400S (Hielscher Ultrasonics GmbH, Alemanha). Este equipamento contém uma sonda de titânio de diâmetro de 22 mm (model H40, Hielscher Ultrasonics GmbH, Alemanha), e opera a uma frequência de 24 kHz e potência nominal máxima de 400 W. Tal potência ultrassônica pôde ser variada de 0 a 100%.

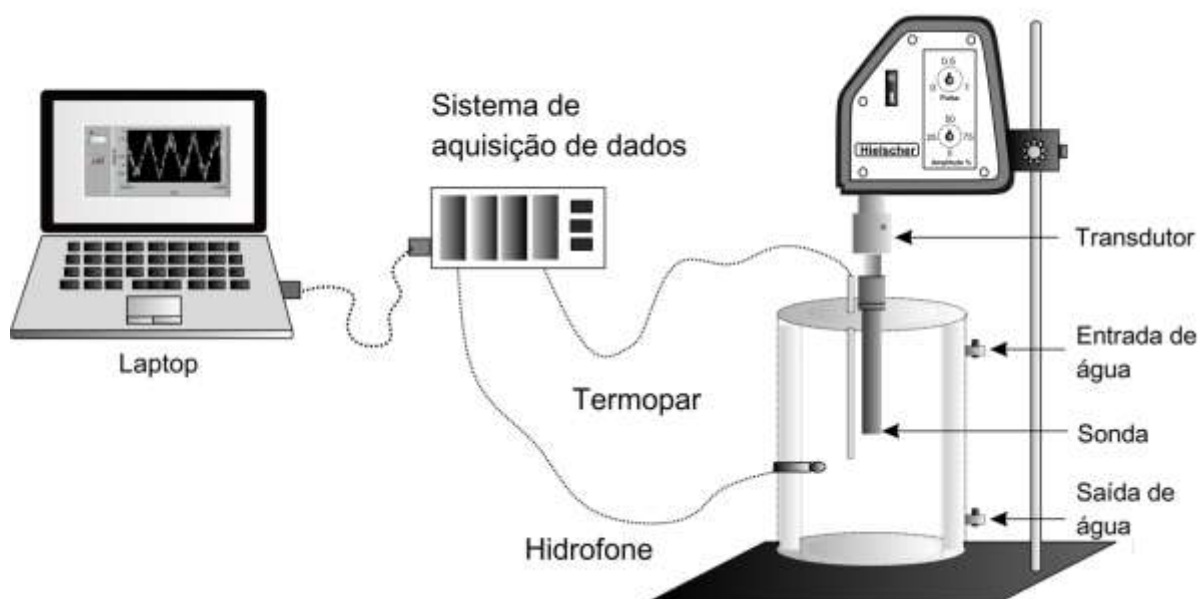
A determinação dos campos acústicos foi efetuada em uma câmara de aço inox (com aproximadamente 2,5 kg de líquido), partindo de uma temperatura inicial de  $26 \pm 0,1$  °C. O método calorimétrico foi usado nesta etapa devido à sensibilidade dos termopares para registrar a temperatura das suspensões com a mínima interferência nas medidas (MOHOLKAR; SABLE; PANDIT, 2000; RASO et al., 1999). Dessa forma, um termopar tipo J foi conectado a um sistema de aquisição de dados (LabView 2010, National Instruments, USA) e disposto a 2 cm da sonda, onde a máxima intensidade foi verificada por um hidrofones modelo TC4014 (Teledyne Reson A/S, Slangerup, Dinamarca). O sistema exemplificado na Figura 4.3 registrou as variações de temperatura ao longo de 225 segundos de aplicação do ultrassom.

Depois de obtidos os gradientes de temperatura, a potência e intensidade real absorvida pelas suspensões foram calculadas utilizando a Equação (4.26) e Equação (4.27), respectivamente.

$$P = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (4.26)$$

$$I = \frac{P}{A} \quad (4.27)$$

Nas Equações (4.26) e (4.27),  $P$  é a potência absorvida pelo sistema a uma determinada posição da sonda (W),  $c_p$  é o calor específico das suspensões ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $m$  é a massa de líquido usada em cada experimento (kg),  $dT/dt$  é o gradiente de temperatura ao longo do tempo de registro ( $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $I$  é a intensidade acústica ( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) e  $A$  é a área da seção da sonda ( $\text{cm}^2$ ) (RASO et al., 1999).



**Figura 4.3.** Sistema utilizado nas medições do campo acústico.

#### 4.6 HIDRÓLISES FÍSICAS

As hidrólises do pó de casca de amendoim foram realizadas de acordo com um planejamento experimental fatorial contendo como fatores independentes: tempo, potência ultrassônica e concentração de biomassa. A variável pH foi ignorada uma vez que não possuiu influência significativa nas propriedades físicas, nos campos acústicos e procedimentos de hidrólises envolvendo outros materiais lignocelulósicos, como resíduos da bananeira (VILLA-VÉLEZ; VÁQUIRO; TELIS-ROMERO, 2015).

O planejamento experimental apresentado na Tabela 3 foi composto de 3 variáveis variando em 3 níveis, totalizando 27 ensaios além de 3 repetições no ponto central (C).

Os ensaios foram realizados em um equipamento High Intensity Liquid Processor Vibra-Cell VCX 1500HV (Sonics and Materials, Connecticut, EUA), ilustrado na Figura 4.4. O equipamento opera a uma frequência fixa de 24 kHz e potência máxima de 1500 W, a qual pode ser variada de 0 a 100%, em pulsos contínuos ou intermitentes. O ultrassom conta com uma única sonda construída de aço inox revestida por titânio, de diâmetro de 25 mm e comprimento de 254 mm, conectada a uma câmara encamisada de capacidade de 400 mL, que opera tanto em batelada como em fluxo contínuo.

**Tabela 3.** Planejamento experimental dos ensaios de hidrólise física.

| <b>Ensaio</b> | <b>Concentração de Biomassa<br/>(% m/m)</b> | <b>Tempo de aplicação<br/>(min)</b> | <b>Potência aplicada<br/>(W)</b> |
|---------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 1             | 4,00                                        | 30,00                               | 500,00                           |
| 2             | 4,00                                        | 30,00                               | 1000,00                          |
| 3             | 4,00                                        | 30,00                               | 1500,00                          |
| 4             | 4,00                                        | 60,00                               | 500,00                           |
| 5             | 4,00                                        | 60,00                               | 1000,00                          |
| 6             | 4,00                                        | 60,00                               | 1500,00                          |
| 7             | 4,00                                        | 90,00                               | 500,00                           |
| 8             | 4,00                                        | 90,00                               | 1000,00                          |
| 9             | 4,00                                        | 90,00                               | 1500,00                          |
| 10            | 8,00                                        | 30,00                               | 500,00                           |
| 11            | 8,00                                        | 30,00                               | 1000,00                          |
| 12            | 8,00                                        | 30,00                               | 1500,00                          |
| 13            | 8,00                                        | 60,00                               | 500,00                           |
| 14            | 8,00                                        | 60,00                               | 1000,00                          |
| 15            | 8,00                                        | 60,00                               | 1500,00                          |
| 16            | 8,00                                        | 90,00                               | 500,00                           |
| 17            | 8,00                                        | 90,00                               | 1000,00                          |
| 18            | 8,00                                        | 90,00                               | 1500,00                          |
| 19            | 12,00                                       | 30,00                               | 500,00                           |
| 20            | 12,00                                       | 30,00                               | 1000,00                          |
| 21            | 12,00                                       | 30,00                               | 1500,00                          |
| 22            | 12,00                                       | 60,00                               | 500,00                           |
| 23            | 12,00                                       | 60,00                               | 1000,00                          |
| 24            | 12,00                                       | 60,00                               | 1500,00                          |
| 25            | 12,00                                       | 90,00                               | 500,00                           |
| 26            | 12,00                                       | 90,00                               | 1000,00                          |
| 27            | 12,00                                       | 90,00                               | 1500,00                          |
| 28 (C)        | 8,00                                        | 60,00                               | 1000,00                          |
| 29 (C)        | 8,00                                        | 60,00                               | 1000,00                          |
| 30 (C)        | 8,00                                        | 60,00                               | 1000,00                          |

Aproximadamente 360 mL das suspensões preparadas com pó de casca de amendoim e água destilada nas diferentes concentrações foram inseridas na câmara de aplicação com tempo e potência pré-estabelecidos no equipamento ultrassônico mantendo a temperatura da câmara a 15 °C com auxílio de um banho termostático. Após decorrido o tempo de aplicação, o hidrolisado foi centrifugado a 18500 rcf por 15 minutos. Com o auxílio de uma pipeta, o sobrenadante foi retirado para ser submetido às análises de açúcares totais e açúcares redutores. O sedimentado resultante da centrifugação foi congelado a -32 °C para ser

liofilizado em um liofilizador Liotop 101 (Liotop, São Carlos, Brasil). A liofilização ocorreu sob condições aproximadas de temperatura e pressão de -52 °C e 50 µmHg durante 72 horas. O pó seco obtido foi utilizado para avaliação do índice de cristalinidade em um difratômetro de raios-x.



**Figura 4.4.** Ultrassom tipo sonda VCX 1500HV utilizado nos ensaios de hidrólise.

#### **4.6.1 Determinação de açúcares totais**

Para avaliar a quantidade de açúcares totais produzido durante o processo de pré-tratamento com ultrassom de potência, foi utilizado o método fenol-sulfúrico proposto por DuBois et al. (1956) e adaptado por Masuko et al. (2005) para realização em microplaca.

O método consiste na utilização de microplacas de fundo chato contendo 96 poços, nos quais 25 µL de amostra diluída são adicionadas em cada poço. Uma quantidade de 25 µL de fenol 5% (m/v) é pipetada juntamente com as amostras e leva-se a microplaca sob agitação em um Vortex por 30 segundos. Em um banho de gelo, adiciona-se 125 µL de ácido sulfúrico concentrado para posterior agitação em um Vortex por 10 segundos. Feito isso, a microplaca é incubada a 80 °C em estufa por 30 minutos. Após esfriar, a leitura é feita em uma leitora de microplaca Multiskan GO (Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA) a 492 nm.

Para quantificação dos açúcares, utilizou-se uma curva padrão com base em glicose anidra.

#### **4.6.2 Determinação de açúcares redutores**

Os açúcares redutores totais são quantificados pelo método DNS proposto por Miller (1959). É um método rápido e prático na determinação de açúcares redutores, que baseia-se

na redução, em meio alcalino, do 3,5-dinitrosalicilato (coloração amarela). O produto formado é estável, com coloração laranja-avermelhado (3-amino 5-nitro salicilato) na proporção estequiométrica e máxima absorção da luz visível no comprimento de onda de aproximadamente 540 nm.

O reagente DNS é preparado utilizando o ácido 3,5-dinitrosalicílico, hidróxido de sódio e tartarato duplo de sódio e potássio. Uma quantidade de 0,5 mL do reagente é adicionada em um tubo contendo 0,5 mL da amostra diluída. A mistura é levada a fervura por 5 minutos em banho maria e, após resfriada, adicionou-se 4 mL de água destilada. A leitura é feita em um espectrofotômetro a 540 nm.

Similarmente à determinação de açúcares totais, uma curva padrão com glicose anidra é utilizada na quantificação dos açúcares redutores totais.

#### 4.6.3 Avaliação do índice de cristalinidade

As amostras tratadas e liofilizadas foram peneiradas em uma peneira de mesh 35 para garantir sua homogeneidade. Feito isso, foram submetidas à análise de difração de raio-x utilizando uma unidade Miniflex 3000 (Rigaku, Tóquio, Japão) com radiação de Cobre, linha K<sub>L</sub> = 1,542 Å e varredura em 2θ na faixa de 5 a 45°. A velocidade de varredura foi de 1 °/min e nas condições de 30 kV e 10 mA. O índice de cristalinidade (ICr) é calculado pelo método proposto por Segal et al. (1959), através da Equação (4.28):

$$ICr(\%) = \frac{I_{cristalino} - I_{amorfo}}{I_{cristalino}} \times 100 \quad (4.28)$$

onde  $I_{cristalino}$  é a intensidade do pico cristalino a 22,7° e  $I_{amorfo}$  é a intensidade do pico amorfo a 18° em cps (contagem de picos por segundo).

#### 4.6.4 Avaliação estatística das hidrólises e campos acústicos

Os ensaios de hidrólise tiveram como resposta a produção de açúcares totais e açúcares redutores totais, bem como o índice de cristalinidade do material. A influência das variáveis concentração de biomassa, potência ultrassônica, pH e tempo de aplicação, foram

avaliadas através de análise de variância utilizando o programa STATISTICA 10.0 (Statsoft Enterprise, Northampton, EUA) com base em um intervalo de confiança de 95%.

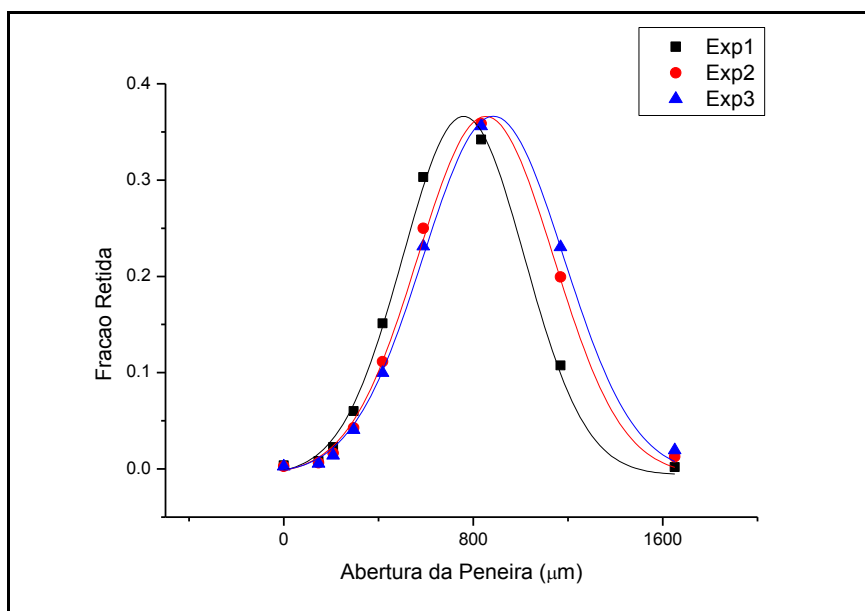
Os resultados foram plotados em gráficos 3D, através do ajuste de modelos polinomiais de acordo com o grau de dependência das respostas. Os ajustes foram efetuados utilizando o programa OriginPro 8.0 (OriginLab Corporation, Tulsa, EUA).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

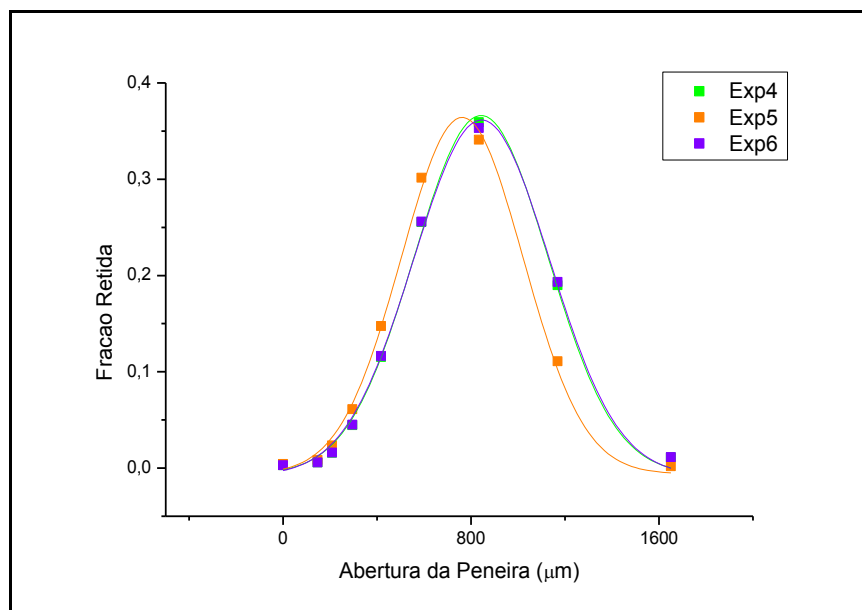
#### 5.1.1 Distribuição e tamanho das partículas moídas

Três testes foram realizados em triplicata, onde no primeiro grupo de triplicatas foram peneiradas  $11 \pm 0,19$  g (experimentos 1, 2 e 3), no segundo  $17 \pm 0,32$  g (experimentos 4, 5 e 6) e no último  $24 \pm 0,12$  g (experimentos 7, 8 e 9). As curvas de distribuição normal para cada teste estão apresentadas separadamente nas Figura 5.1, Figura 5.2 e Figura 5.3, para melhor visualização.

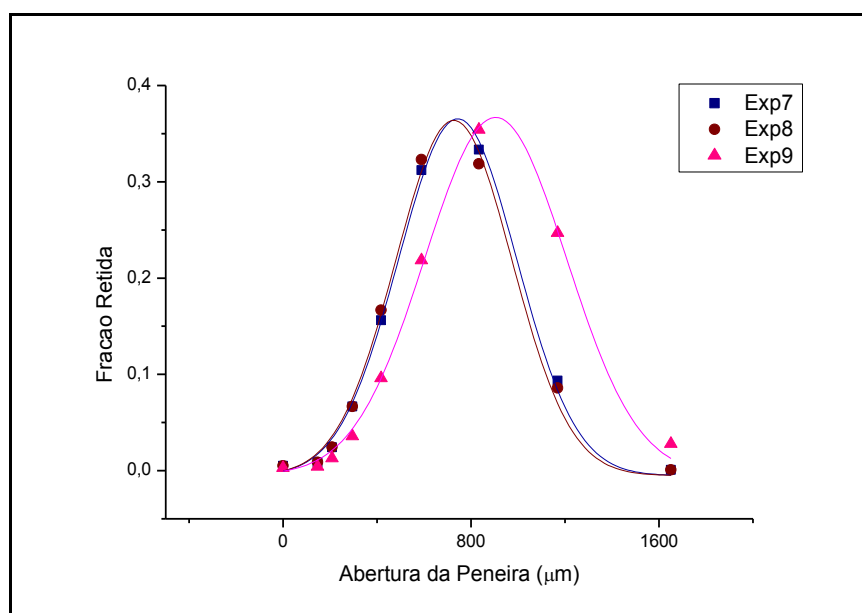


**Figura 5.1.** Distribuição normal de tamanho de partícula para análises de aproximadamente 11g.





**Figura 5.2.** Distribuição normal de tamanho de partícula para análises de aproximadamente 17g.



**Figura 5.3.** Distribuição normal de tamanho de partícula para análises de aproximadamente 24g.

Foi possível constatar certo padrão nas curvas de distribuição de tamanho obtidas, com picos em aproximadamente 900  $\mu\text{m}$ .

Feito isso, os gráficos da fração do material mais fino que a abertura da peneira em função da abertura da peneira foram plotados. Ajustaram-se, dessa forma, os modelos teóricos

de Rosin-Rammler-Bennet (RRB), Gattes-Gaudin-Schuhmann (GGS) e Gaudin-Meloy Modificado (GGM). Os parâmetros obtidos pelo ajuste em cada experimento foram os expostos na Tabela 4.

**Tabela 4.** Parâmetros do ajuste aos modelos de RRB, GGS e GMM.

| Exp | RRB                |      |        | GGS              |      |        | GMM                |      |      |        |
|-----|--------------------|------|--------|------------------|------|--------|--------------------|------|------|--------|
|     | $x_r(\mu\text{m})$ | $n$  | $R^2$  | $k(\mu\text{m})$ | $m$  | $R^2$  | $x_0(\mu\text{m})$ | $M$  | $r$  | $R^2$  |
| 1   | 998,3              | 3,01 | 0,9999 | 1605,0           | 1,52 | 0,9633 | 1651               | 3,41 | 2,57 | 0,9982 |
| 2   | 900,6              | 2,99 | 0,9999 | 1509,8           | 0,97 | 0,9461 | 1779,9             | 4,06 | 2,66 | 0,9998 |
| 3   | 999,3              | 2,98 | 0,9999 | 1579,3           | 1,45 | 0,9530 | 1884,2             | 4,11 | 2,76 | 0,9998 |
| 4   | 878,5              | 2,99 | 0,9999 | 1580,4           | 1,44 | 0,9541 | 1730,5             | 4,01 | 2,58 | 0,9998 |
| 5   | 863,4              | 3,00 | 0,9999 | 1651,7           | 1,16 | 0,9735 | 1651,5             | 4,19 | 2,87 | 0,9998 |
| 6   | 1074,2             | 3,01 | 0,9999 | 1515,2           | 1,25 | 0,926  | 1803,1             | 4,11 | 2,78 | 0,9999 |
| 7   | 897,9              | 3,01 | 0,9999 | 1620,6           | 1,57 | 0,9668 | 1651               | 4,34 | 3,03 | 0,9998 |
| 8   | 1009,4             | 3,01 | 0,9999 | 1586,9           | 1,08 | 0,9638 | 1651               | 4,45 | 3,14 | 0,9999 |
| 9   | 1047,7             | 3,00 | 0,9099 | 1525,6           | 1,29 | 0,9302 | 1974               | 4,24 | 2,89 | 0,9998 |

Além dos ajustes obtidos, deve-se levar em consideração se os parâmetros obtidos retratam de forma coerente a realidade de acordo com as aberturas das peneiras. Na Tabela 5, encontram-se os diâmetros médios das partículas obtidos pelos diferentes modelos teóricos e o intervalo de peneiras no qual apresentou maior retenção de partículas.

Pela análise dos resultados apresentados nas Tabela 4 e Tabela 5, conclui-se que o modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB) é o modelo que melhor representa os dados obtidos, retratando um diâmetro médio de partícula de  $963,2 \pm 78,6 \mu\text{m}$ . Seu ajuste pode ser visualizado na Figura 5.4 para os diferentes experimentos.

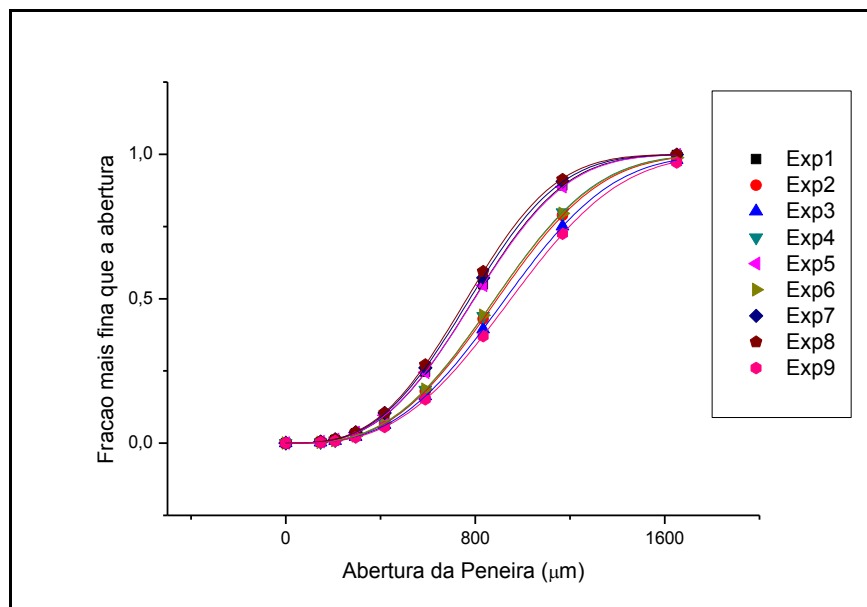
Se a influência da quantidade de amostra peneirada for levada em conta, pode-se dizer que a média das triplicatas foram as seguintes:  $966,1 \pm 56,7 \mu\text{m}$  para as análises com  $11 \pm 0,19 \text{ g}$  peneiradas;  $938,7 \pm 117,6 \mu\text{m}$  para as análises utilizando  $17 \pm 0,32 \text{ g}$ ; e por fim  $985 \pm 77,8 \mu\text{m}$  para as análises com  $24 \pm 0,12 \text{ g}$ .

Uma vez que a quantidade de amostra utilizada não deveria interferir no diâmetro médio das partículas, a pequena diferença encontrada pode ser justificada pelos seguintes fatos:

- Necessidade de um tempo de peneiramento diferente para cada quantidade utilizada;
- Pode ocorrer o bloqueio de algumas aberturas da peneira, impedindo que algumas partículas atravessem;
- Variações na pesagem devido à presença de partículas suspensas no ar;

**Tabela 5.** Diâmetros ( $\mu\text{m}$ ) obtidos pelos modelos e intervalo de maior retenção de partículas.

| Experimento | Intervalo ( $\mu\text{m}$ ) | Diâmetros médios ( $\mu\text{m}$ ) |        |        |
|-------------|-----------------------------|------------------------------------|--------|--------|
|             |                             | RRB                                | GGs    | GMM    |
| 1           | 589 – 1168                  | 998,3                              | 1605,0 | 1651   |
| 2           | 589 – 1168                  | 900,6                              | 1509,8 | 1779,9 |
| 3           | 589 – 1168                  | 999,3                              | 1579,3 | 1884,2 |
| 4           | 589 – 1168                  | 878,5                              | 1580,4 | 1730,5 |
| 5           | 589 – 1168                  | 863,4                              | 1651,7 | 1651,5 |
| 6           | 589 – 1168                  | 1074,2                             | 1515,2 | 1803,1 |
| 7           | 589 – 1168                  | 897,9                              | 1620,6 | 1651   |
| 8           | 589 – 1168                  | 1009,4                             | 1586,9 | 1651   |
| 9           | 589 – 1168                  | 1047,7                             | 1525,6 | 1974   |



**Figura 5.4.** Gráfico do ajuste dos dados experimentais ao ajuste de RRB.

### 5.1.2 Densidade das partículas

Utilizando o método de deslocamento de líquido, obtiveram-se as densidades médias e desvios padrão descritas na Tabela 6 em função do tamanho médio da partícula.

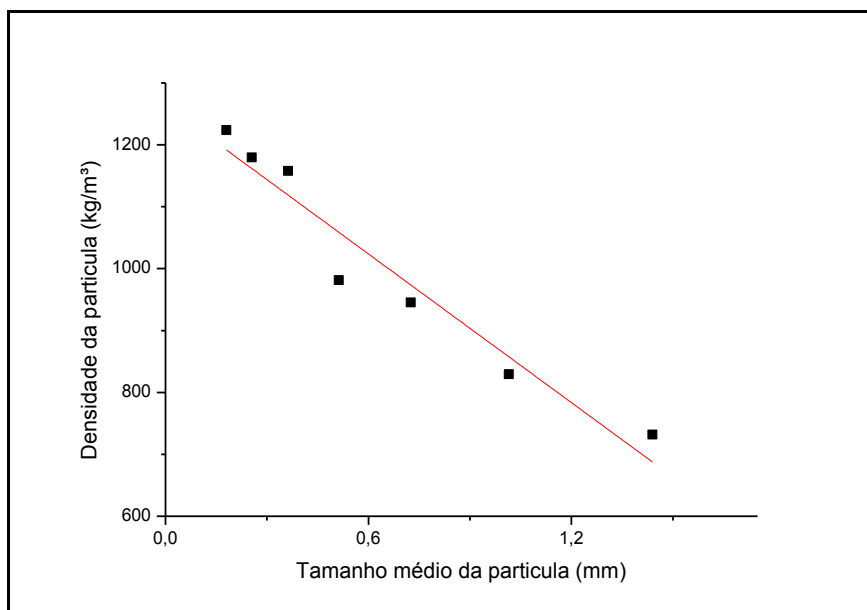
**Tabela 6.** Densidade média em função do tamanho de partícula.

| Tamanho da Partícula (mm) | Densidade média (kg/m <sup>3</sup> ) | Desvio Padrão (kg/m <sup>3</sup> ) |
|---------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 1,440                     | 731,87                               | 1,02                               |
| 1,015                     | 829,44                               | 0,81                               |
| 0,725                     | 945,37                               | 1,02                               |
| 0,512                     | 981,44                               | 0,81                               |
| 0,362                     | 1157,75                              | 0,93                               |
| 0,255                     | 1179,44                              | 1,46                               |
| 0,180                     | 1223,94                              | 1,06                               |

Os valores foram coerentes com o esperado, já que como diminui o tamanho da partícula, menor é a quantidade de poros que estão fechados presentes no material (impedindo a penetração do tolueno). Isso permite um aumento da densidade, tendendo à densidade substancial do material ( $\rho_{SB}$ ) na medida em que o tamanho da partícula tende a zero.

Se um gráfico da densidade em função do tamanho da partícula é plotado, uma regressão linear pode fornecer a densidade substancial pela extrapolação do gráfico quando a regressão cruza o eixo em  $x = 0$  (Figura 5.5).

A regressão intercepta a coordenada  $y$  no ponto 1263,80 com  $R^2 > 0,930$  e coeficiente angular de -400,25. Isso reflete que a densidade substancial do material pode ser aproximada para  $1263,8 \pm 34,3 \text{ kg/m}^3$ .



**Figura 5.5.** Gráfico da densidade média da partícula em função do tamanho de médio da partícula.

### 5.1.3 Caracterização química

A composição química da casca de amendoim está apresentada na Tabela 7.

**Tabela 7.** Composição química dos resíduos de amendoim.

| Composição química                                     | Resultado***   |
|--------------------------------------------------------|----------------|
| Umidade ( $\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$ , b.u.)       | $11,0 \pm 0,1$ |
| Matéria seca (% , b. u.)                               | $89,0 \pm 0,1$ |
| Celulose* ( $\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$ , b.s.)     | $37,1 \pm 1,0$ |
| Hemicelulose* ( $\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$ , b.s.) | $33,4 \pm 0,6$ |
| Lignina* ( $\text{m} \cdot \text{m}^{-1}$ , b.s.)      | $15,0 \pm 0,3$ |
| Açúcares totais** ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )   | $65,1 \pm 1,6$ |

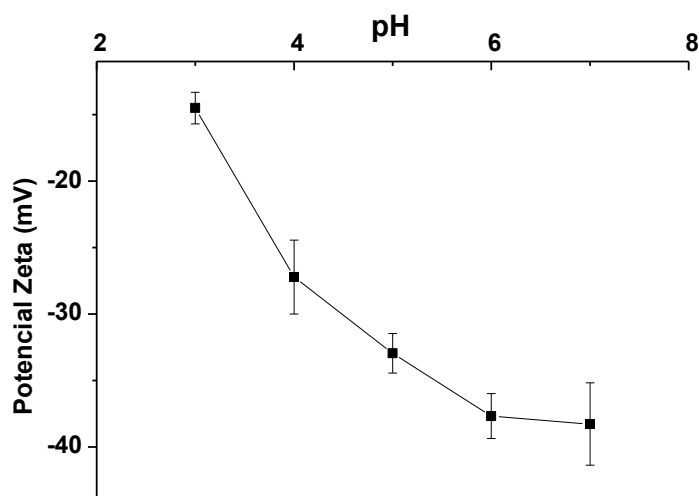
\* Determinado a partir da matéria seca. \*\* Determinado a partir do conteúdo de FDN e FDA. \*\*\* Média e desvio padrão das triplicatas.

A composição da matéria seca apresentou aproximadamente 37,1% de celulose (base seca), 33,4% (base seca) de hemicelulose e 15,0% (base seca) de lignina, os quais se aproximam aos dados descritos por (CASTRO; PEREIRA-JR, 2010) para diferentes fontes lignocelulósicas, incluindo cascas de amendoim.

A composição obtida se assemelha inclusive a outros materiais estudados, como casca de amêndoas, bagaço de cana e palha de arroz. (HAGHIGHI MOOD et al., 2013). O alto teor de açúcares totais aliado a maiores valores de celulose do que hemicelulose e, principalmente lignina, refletem o potencial de liberação de açúcares fermentecíveis através de processos adequados de hidrólise. Devido ao fato da estrutura cristalina da celulose ser composta por monômeros de D-glicose ligados por ligações  $\beta$ -(1,4), as regiões amorfas de sua estrutura se tornam mais facilmente degradadas devido ao seu grau de exposição (ARANTES; SADDLER, 2011).

#### 5.1.4 Potencial zeta

Sabe-se que o potencial zeta ou carga superficial do material é fortemente influenciado pelo pH, uma vez que ele determina o grau de protonação dos grupos funcionais presentes na superfície do material (LIN; ZHONG; YAO, 2006). A Figura 5.6 apresenta o potencial zeta para as cascas de amendoim em função do pH.



**Figura 5.6.** Potencial zeta das suspensões de casca de amendoim em pó em diferentes condições de pH.

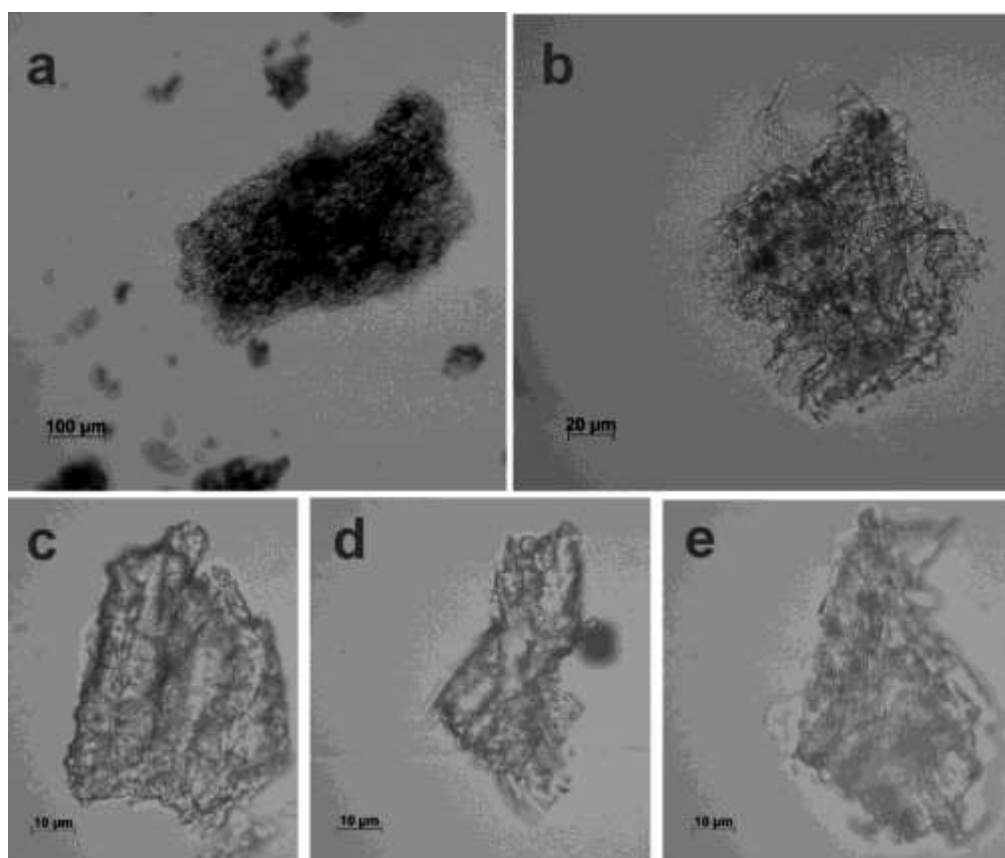
Como visto na Figura 5.6, ao diminuir o pH o potencial zeta se torna próximo de zero. É esperado que nestas condições ocorram mais interações entre as partículas, já que não há forças eletrostáticas de repulsão. Comportamento similar foi observado na literatura para

suspensões de fibras de celulose provenientes de resíduos de banana (ELANTHIKKAL et al., 2010). A adição de compostos catiônicos, como  $H^+$ , em produtos carregados negativamente pode causar a agregação em diferentes formas. O principal mecanismo é a neutralização das cargas, e consequentemente a redução das forças eletrostáticas de repulsão entre os materiais lignocelulósicos (ALINCE; ROBERTSON, 1974). Por outro lado, a inserção de compostos aniônicos em materiais lignocelulósicos, como grupos sulfatos, promove uma queda no potencial zeta (TEIXEIRA et al., 2010).

### 5.1.5 Estrutura microscópica

As partículas foram observadas através de imagens obtidas por microscopia óptica (Figura 5.7), e a avaliação morfológica de diferentes partículas e sua relação de tamanho ( $a_r$ ) pôde ser determinada.

As cascas de amendoim em pó apresentaram formato típico de materiais celulósicos, com relação de tamanho de  $1,86 \pm 0,72$ .



**Figura 5.7.** Microscopia óptica das cascas de amendoim em diferentes magnificações: a) 10x; b) 40x e c-d-e) 100x.

### 5.1.6 Calor específico das suspensões

Na Tabela 8 deste trabalho estão expressos as médias e desvios padrão das triplicatas obtidas nas análises calorimétricas de casca de amendoim em pó em soluções ácidas em DSC.

As temperaturas das análises variaram de 1 a 60 °C, sendo este o intervalo que se procura manter na célula de aplicação de ultrassom para evitar sobrecarregar a temperatura.

Como a hidrólise física pode ser combinada com processos químicos e enzimáticos para aumentar a eficiência do processo (HAGHIGHI MOOD et al., 2013), buscou-se relacionar o pH das soluções entre 3 e 7 com os parâmetros térmicos estudados para verificar uma possível influência.

A faixa de concentração de biomassa foi definida com relação ao grau de hidratação da biomassa para que se ainda obtenha um material líquido, de fácil escoamento, aplicável de ultrassom de potência e passível de sofrer processos como a cavitação acústica. Tais valores foram de 0,00 a 0,12 g g<sup>-1</sup>.

Pelo teste de Tukey realizado, uma minoria dos dados apresentou diferença entre os calores específicos nos diferentes pH, provando assim que não há uma interferência do pH. Assim, os dados do calor específico em um pH médio de 5,0 foram ajustados às Equações (4.8), (4.9) e (4.10) em função simultaneamente das variáveis temperatura e concentração de biomassa.

Os parâmetros dos ajustes estão apresentados na Tabela 9. Foram observados índices de correlação ( $R^2$ ) maiores que 0,968 para todos os modelos testados. Modelos de primeira ordem obtiveram boa representatividade, inclusive em função apenas do teor de sólidos, sem grandes diferenças entre eles. A análise de variância apresentou dependência linear com relação à concentração de sólidos e à temperatura com  $p < 0,050$  a 95% de confiança. Isso está de acordo com os dados obtidos dos ajustes, onde  $M$  é próximo de 1, retornando à Equação (4.9). O gráfico do ajuste pode ser verificado na Figura 5.8.

A Figura 5.8 e os parâmetros dos ajustes contidos na Tabela 9 demonstram que o calor específico diminui com o aumento da concentração de sólidos e com uma queda na temperatura. Isso ocorre inclusive pelo fato dos valores do calor específico se aproximarem ao calor específico da água (em torno de 4,2 kJ/kg K) no caso de suspensões mais diluídas, ou ao calor específico de matérias lignocelulósicas secas (2 kJ/kg K) (COLLAZO et al., 2012) quando mais concentradas em sólidos. Vale ainda dizer que, suspensões com maior teor de



sólidos necessitam de menos energia para sofrer o mesmo aumento de temperatura que as suspensões mais diluídas.

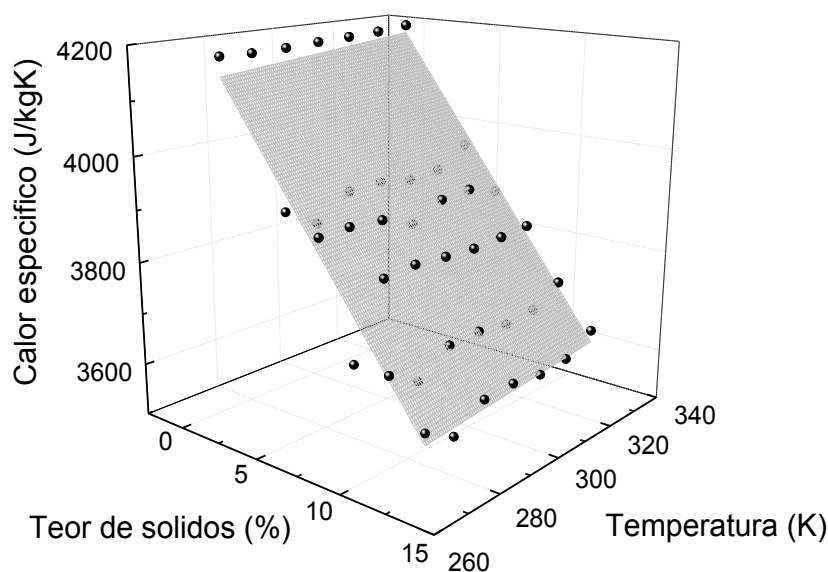
**Tabela 8.** Calor específico das suspensões ácidas de casca de amendoim em pó em função do pH e concentração de biomassa.

| $X_S$<br>(g·g <sup>-1</sup> ) | $T$ (K) | Calor específico de pó de casca de amendoim em soluções aquosas<br>(J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) |                              |                             |                              |                             |
|-------------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
|                               |         | pH=3                                                                                                     | pH=4                         | pH=5                        | pH=6                         | pH=7                        |
| 0,00                          | 274,13  | 4164,5 ± 2,4 <sup>a</sup>                                                                                | 4174,7 ± 2,4 <sup>a</sup>    | 4176,1 ± 2,7 <sup>a</sup>   | 4175,2 ± 12,0 <sup>a</sup>   | 4176,4 ± 2,1 <sup>a</sup>   |
|                               | 283,13  | 4164,4 ± 4,7 <sup>a</sup>                                                                                | 4174,4 ± 1,3 <sup>a</sup>    | 4174,7 ± 2,9 <sup>a</sup>   | 4174,8 ± 12,0 <sup>a</sup>   | 4174,8 ± 8,5 <sup>a</sup>   |
|                               | 293,13  | 4165,3 ± 1,0 <sup>a</sup>                                                                                | 4175,0 ± 2,7 <sup>a</sup>    | 4175,9 ± 1,6 <sup>a</sup>   | 4175,5 ± 12,0 <sup>a</sup>   | 4176,8 ± 2,1 <sup>a</sup>   |
|                               | 303,13  | 4166,7 ± 2,7 <sup>a</sup>                                                                                | 4177,5 ± 1,4 <sup>b</sup>    | 4179,1 ± 3,4 <sup>b</sup>   | 4177,8 ± 6,7 <sup>b</sup>    | 4178,5 ± 0,6 <sup>b</sup>   |
|                               | 313,13  | 4170,7 ± 2,9 <sup>a</sup>                                                                                | 4180,4 ± 1,4 <sup>a</sup>    | 4181,3 ± 2,1 <sup>a</sup>   | 4181,4 ± 0,6 <sup>a</sup>    | 4181,5 ± 2,1 <sup>a</sup>   |
|                               | 323,13  | 4174,2 ± 1,0 <sup>a</sup>                                                                                | 4183,5 ± 5,7 <sup>a,b</sup>  | 4184,5 ± 1,8 <sup>b</sup>   | 4184,3 ± 12,0 <sup>b</sup>   | 4184,6 ± 9,1 <sup>b</sup>   |
|                               | 333,13  | 4179,9 ± 3,4 <sup>a</sup>                                                                                | 4188,6 ± 10,7 <sup>a,b</sup> | 4190,0 ± 2,0 <sup>b</sup>   | 4190,6 ± 4,4 <sup>b</sup>    | 4189,7 ± 9,1 <sup>a,b</sup> |
| 0,04                          | 274,13  | 3901,4 ± 6,6 <sup>a</sup>                                                                                | 3938,4 ± 12,7 <sup>a</sup>   | 3916,9 ± 6,0 <sup>a</sup>   | 3883,2 ± 15,1 <sup>a</sup>   | 3858,4 ± 17,5 <sup>a</sup>  |
|                               | 283,13  | 3914,2 ± 13,1 <sup>a</sup>                                                                               | 3940,1 ± 3,1 <sup>a</sup>    | 3879,7 ± 11,1 <sup>a</sup>  | 3882,9 ± 10,6 <sup>a</sup>   | 3879,8 ± 11,0 <sup>a</sup>  |
|                               | 293,13  | 3929,1 ± 3,1 <sup>a</sup>                                                                                | 3924,5 ± 8,7 <sup>a</sup>    | 3923,8 ± 5,3 <sup>a</sup>   | 3880,5 ± 11,1 <sup>a</sup>   | 3858,8 ± 23,4 <sup>a</sup>  |
|                               | 303,13  | 3898,6 ± 7,3 <sup>a</sup>                                                                                | 3877,6 ± 12,7 <sup>a</sup>   | 3926,0 ± 5,1 <sup>a</sup>   | 3925,6 ± 5,2 <sup>a</sup>    | 3887,4 ± 12,5 <sup>a</sup>  |
|                               | 313,13  | 3931,8 ± 3,4 <sup>a</sup>                                                                                | 3915,6 ± 8,1 <sup>a</sup>    | 3915,1 ± 7,3 <sup>a</sup>   | 3890,1 ± 14,2 <sup>a</sup>   | 3881,4 ± 20,7 <sup>a</sup>  |
|                               | 323,13  | 3951,8 ± 8,5 <sup>a</sup>                                                                                | 3914,7 ± 7,3 <sup>a</sup>    | 3920,6 ± 7,1 <sup>a</sup>   | 3888,7 ± 11,3 <sup>a</sup>   | 3915,7 ± 8,0 <sup>a</sup>   |
|                               | 333,13  | 3937,9 ± 7,4 <sup>a</sup>                                                                                | 3919,5 ± 7,8 <sup>a</sup>    | 3957,4 ± 6,4 <sup>a</sup>   | 3925,2 ± 7,1 <sup>a</sup>    | 3920,5 ± 8,2 <sup>a</sup>   |
| 0,06                          | 274,13  | 3885,5 ± 11,0 <sup>a</sup>                                                                               | 3834,4 ± 6,6 <sup>a</sup>    | 3885,5 ± 1,2 <sup>a</sup>   | 3835,4 ± 5,8 <sup>a</sup>    | 3849,8 ± 6,4 <sup>a</sup>   |
|                               | 283,13  | 3871,2 ± 1,2 <sup>a</sup>                                                                                | 3885,4 ± 11,9 <sup>a</sup>   | 3888,4 ± 2,0 <sup>a</sup>   | 3789,7 ± 20,8 <sup>a</sup>   | 3859,8 ± 2,7 <sup>a</sup>   |
|                               | 293,13  | 3788,0 ± 12,1 <sup>a</sup>                                                                               | 3881,8 ± 4,1 <sup>a</sup>    | 3882,8 ± 9,0 <sup>a</sup>   | 3790,4 ± 13,4 <sup>a</sup>   | 3860,5 ± 7,4 <sup>a</sup>   |
|                               | 303,13  | 3881,3 ± 2,2 <sup>a,b</sup>                                                                              | 3799,2 ± 12,1 <sup>a</sup>   | 3857,5 ± 3,3 <sup>a,b</sup> | 3899,8 ± 12,2 <sup>a,b</sup> | 3872,0 ± 6,9 <sup>a,b</sup> |
|                               | 313,13  | 3890,4 ± 3,8 <sup>a</sup>                                                                                | 3900,1 ± 4,1 <sup>a</sup>    | 3887,2 ± 5,0 <sup>a</sup>   | 3887,7 ± 21,3 <sup>a</sup>   | 3887,3 ± 9,0 <sup>a</sup>   |
|                               | 323,13  | 3887,9 ± 2,2 <sup>a</sup>                                                                                | 3805,5 ± 11,8 <sup>a</sup>   | 3891,3 ± 11,0 <sup>a</sup>  | 3812,0 ± 11,2 <sup>a</sup>   | 3843,8 ± 6,0 <sup>a</sup>   |
|                               | 333,13  | 3899,0 ± 4,6 <sup>a</sup>                                                                                | 3894,7 ± 4,1 <sup>a</sup>    | 3872,5 ± 12,2 <sup>a</sup>  | 3816,7 ± 11,3 <sup>a</sup>   | 3855,4 ± 5,4 <sup>a</sup>   |
| 0,08                          | 274,13  | 3802,6 ± 6,7 <sup>a</sup>                                                                                | 3812,4 ± 7,9 <sup>a</sup>    | 3671,4 ± 28,0 <sup>a</sup>  | 3813,5 ± 4,4 <sup>a</sup>    | 3800,0 ± 8,6 <sup>a</sup>   |
|                               | 283,13  | 3706,5 ± 19,0 <sup>a</sup>                                                                               | 3809,3 ± 3,2 <sup>a</sup>    | 3808,9 ± 8,7 <sup>a</sup>   | 3804,7 ± 8,3 <sup>a</sup>    | 3809,0 ± 2,7 <sup>a</sup>   |
|                               | 293,13  | 3795,7 ± 7,8 <sup>a</sup>                                                                                | 3741,3 ± 12,5 <sup>a</sup>   | 3813,8 ± 8,2 <sup>a</sup>   | 3737,5 ± 8,4 <sup>a</sup>    | 3803,3 ± 0,7 <sup>a</sup>   |
|                               | 303,13  | 3804,7 ± 5,8 <sup>a</sup>                                                                                | 3807,1 ± 1,4 <sup>a</sup>    | 3808,1 ± 10,6 <sup>a</sup>  | 3807,1 ± 2,6 <sup>a</sup>    | 3739,2 ± 8,3 <sup>a</sup>   |
|                               | 313,13  | 3793,9 ± 17,9 <sup>a</sup>                                                                               | 3809,8 ± 7,6 <sup>a</sup>    | 3804,3 ± 1,7 <sup>a</sup>   | 3812,0 ± 1,3 <sup>a</sup>    | 3804,6 ± 0,3 <sup>a</sup>   |
|                               | 323,13  | 3808,4 ± 4,7 <sup>a</sup>                                                                                | 3822,2 ± 6,5 <sup>a</sup>    | 3808,2 ± 5,1 <sup>a</sup>   | 3817,7 ± 6,5 <sup>a</sup>    | 3815,7 ± 1,4 <sup>a</sup>   |
|                               | 333,13  | 3815,9 ± 3,0 <sup>a</sup>                                                                                | 3811,9 ± 10,9 <sup>a</sup>   | 3812,8 ± 4,0 <sup>a</sup>   | 3826,5 ± 12,4 <sup>a</sup>   | 3818,1 ± 2,2 <sup>a</sup>   |
| 0,10                          | 274,13  | 3657,0 ± 6,1 <sup>a</sup>                                                                                | 3692,2 ± 11,9 <sup>a</sup>   | 3672,2 ± 5,6 <sup>a</sup>   | 3640,6 ± 14,2 <sup>a</sup>   | 3617,4 ± 16,4 <sup>a</sup>  |
|                               | 283,13  | 3669,0 ± 12,2 <sup>a</sup>                                                                               | 3693,8 ± 2,9 <sup>a</sup>    | 3637,3 ± 10,4 <sup>a</sup>  | 3640,3 ± 10,0 <sup>a</sup>   | 3637,4 ± 10,3 <sup>a</sup>  |
|                               | 293,13  | 3682,9 ± 2,9 <sup>a</sup>                                                                                | 3679,3 ± 8,1 <sup>a</sup>    | 3678,7 ± 5,0 <sup>a</sup>   | 3638,1 ± 10,4 <sup>a</sup>   | 3617,7 ± 21,9 <sup>a</sup>  |
|                               | 303,13  | 3654,4 ± 6,8 <sup>a</sup>                                                                                | 3635,3 ± 11,9 <sup>a</sup>   | 3680,7 ± 4,8 <sup>a</sup>   | 3680,4 ± 4,9 <sup>a</sup>    | 3644,6 ± 11,8 <sup>a</sup>  |
|                               | 313,13  | 3685,5 ± 3,2 <sup>a</sup>                                                                                | 3670,9 ± 7,6 <sup>a</sup>    | 3670,5 ± 6,9 <sup>a</sup>   | 3647,1 ± 13,4 <sup>a</sup>   | 3638,9 ± 19,4 <sup>a</sup>  |
|                               | 323,13  | 3704,3 ± 8,0 <sup>a</sup>                                                                                | 3670,0 ± 6,9 <sup>a</sup>    | 3675,7 ± 6,6 <sup>a</sup>   | 3645,7 ± 10,6 <sup>a</sup>   | 3671,1 ± 7,5 <sup>a</sup>   |
|                               | 333,13  | 3691,3 ± 7,0 <sup>a</sup>                                                                                | 3674,5 ± 7,3 <sup>a</sup>    | 3710,1 ± 6,0 <sup>a</sup>   | 3680,0 ± 6,7 <sup>a</sup>    | 3675,6 ± 7,7 <sup>a</sup>   |
| 0,12                          | 274,13  | 3642,9 ± 5,3 <sup>a</sup>                                                                                | 3610,2 ± 11,6 <sup>a</sup>   | 3590,6 ± 11,6 <sup>a</sup>  | 3559,7 ± 9,8 <sup>a</sup>    | 3537,0 ± 16,0 <sup>a</sup>  |
|                               | 283,13  | 3593,2 ± 12,1 <sup>a</sup>                                                                               | 3611,8 ± 2,9 <sup>a</sup>    | 3556,5 ± 13,7 <sup>a</sup>  | 3559,4 ± 10,3 <sup>a</sup>   | 3556,6 ± 10,1 <sup>a</sup>  |
|                               | 293,13  | 3625,3 ± 1,8 <sup>a</sup>                                                                                | 3597,5 ± 8,0 <sup>a</sup>    | 3597,0 ± 6,2 <sup>a</sup>   | 3557,3 ± 10,0 <sup>a</sup>   | 3537,3 ± 20,8 <sup>a</sup>  |
|                               | 303,13  | 3619,3 ± 2,5 <sup>a</sup>                                                                                | 3554,5 ± 11,6 <sup>a</sup>   | 3599,0 ± 10,8 <sup>a</sup>  | 3598,6 ± 12,0 <sup>a</sup>   | 3563,6 ± 9,5 <sup>a</sup>   |
|                               | 313,13  | 3647,5 ± 3,6 <sup>a</sup>                                                                                | 3589,3 ± 7,4 <sup>a</sup>    | 3589,0 ± 12,3 <sup>a</sup>  | 3566,1 ± 9,9 <sup>a</sup>    | 3558,1 ± 14,2 <sup>a</sup>  |
|                               | 323,13  | 3639,1 ± 6,5 <sup>a</sup>                                                                                | 3588,5 ± 6,7 <sup>a</sup>    | 3594,0 ± 6,5 <sup>a</sup>   | 3564,7 ± 10,2 <sup>a</sup>   | 3589,5 ± 7,5 <sup>a</sup>   |
|                               | 333,13  | 3659,7 ± 3,8 <sup>b</sup>                                                                                | 3573,9 ± 9,9 <sup>a</sup>    | 3627,7 ± 5,9 <sup>a,b</sup> | 3598,2 ± 6,5 <sup>a,b</sup>  | 3593,9 ± 8,0 <sup>a,b</sup> |

<sup>a,b</sup> Médias seguidas de letras iguais na mesma linha não diferem pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

**Tabela 9.** Parâmetros das regressões lineares e não-lineares para diferentes modelos representantes do calor específico das suspensões em pH médio de 5,0.

| Modelos                              | Parâmetros                                                                                                                                                                                           | $R^2$ | EMR (%) |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|
| $c_p = \alpha_1 + a_2 X_S$           | $\alpha_1 = 4157,0 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$<br>$\alpha_2 = -47,58 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} (\text{g g}^{-1})^{-1}$                                                                    | 0,968 | 6,12    |
| $c_p = \alpha_1 + a_2 X_S + a_3 T$   | $\alpha_1 = 3973,7 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$<br>$\alpha_2 = -47,58 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} (\text{g g}^{-1})^{-1}$<br>$\alpha_3 = 0,60 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$               | 0,971 | 6,10    |
| $c_p = \alpha_1 + a_2 X_S^M + a_3 T$ | $\alpha_1 = 3993,0 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$<br>$\alpha_2 = -69,11 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} (\text{g g}^{-1})^{-M}$<br>$\alpha_3 = 0,60 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$<br>$M = 0,85$ | 0,976 | 5,99    |



**Figura 5.8.** Ajuste linear (Equação 4.9) dos dados experimentais do calor específico em função da concentração de sólidos e temperatura.

### 5.1.7 Comportamento reológico das suspensões

Os gráficos de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação, denominados reogramas, foram ajustados aos modelos teóricos propostos para cada temperatura, concentração e pH. Como os modelos de Newton, Bingham e Ostwad-de-Waele (ou Lei da Potência) são derivados do modelo de Herschel-Bulkley, estão dispostos na Tabela 10 alguns

dados do ajuste de Herschel-Bulkley que permitem visualizar a transição de comportamento frente a um conjunto de resultados.

Todos reogramas foram bem ajustados ao modelo de Herschel-Bulkley, com  $R^2 > 0,999$ . As suspensões com concentração de até 8% de sólidos demonstraram comportamento newtoniano, similarmente ao comportamento da solução dispersante (0% de sólidos). Uma vez que o índice de comportamento é muito próximo da unidade e não há tensão residual ( $\tau_0 \approx 0$ ), o modelo de Herschel-Bulkley retorna ao modelo de Newton. Até 8% de sólidos, as partículas de sólidos provavelmente não interagem entre elas o suficiente para induzir a uma variação no comportamento da suspensão ao longo da faixa de taxa de deformação. Isso faz com que o comportamento newtoniano do meio dispersante prevaleça sobre quaisquer possíveis interações.

Quando as suspensões atingem uma concentração de 10% de sólidos, certa pseudoplasticidade é observada, com  $n$  atingindo 0,86. A pseudoplasticidade é seguida de um aumento considerável na tensão residual, tendência a qual pode ser vista por Chen et al. (2009) e Lin et al. (2008) para diferentes suspensões. Os valores de tensão inicial de escoamento (ou residual) e índice de consistência variaram de 0 a 3,54 Pa e 1,86 a 5,73 Pa.s<sup>n</sup>, respectivamente.

Aparentemente, em suspensões com concentrações maiores, as interações partícula-partícula não são tão desprezíveis como visto para as suspensões mais diluídas. Essas interações geram uma queda na viscosidade aparente quando submetidas a maiores taxas de deformação. Embora o mecanismo seja desconhecido, autores sugerem que em suspensões mais concentradas, a quebra de uma rede de estruturas tridimensionais ao longo do aumento da deformação provoca a liberação da água intersticial e a consequente redução da viscosidade (SATO, 1995; SEKA; VERSTRAETE, 2003).

Diferentes tipos de suspensões também foram caracterizados como fluidos pseudoplástico com tensão residual, desde as alimentícias, compostas por polpa de tomate (SHARMA et al., 1996) e manga (BHATTACHARYA, 1999), águas residuárias de calcário (HE; WANG; FORSSBERG, 2006) e níquel (BOBICKI; LIU; XU, 2014) até as suspensões contendo material lignocelulósico, como palha de milho (VIAMAJALA et al., 2009).

**Tabela 10.** Parâmetros do ajuste de alguns reogramas à equação de Herschel-Bulkley.

|       |          | [biomassa] |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-------|----------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|       |          | 2%         |        |        | 8%     |        |        | 10%    |        |        |
|       |          | pH 3,0     | pH 5,0 | pH 7,0 | pH 3,0 | pH 5,0 | pH 7,0 | pH 3,0 | pH 5,0 | pH 7,0 |
| 1 °C  | $\tau_0$ | 0,0828     | 0,0897 | 0,0733 | 0,6337 | 1,3648 | 0,9521 | 3,0209 | 3,5440 | 3,0109 |
|       | $k$      | 0,2558     | 0,2545 | 0,2558 | 3,2755 | 3,6082 | 2,9116 | 5,7265 | 5,6382 | 5,7338 |
|       | $n$      | 1,0001     | 1,0009 | 0,9984 | 0,9955 | 1,0016 | 1,0013 | 0,8592 | 0,8604 | 0,8588 |
|       | $R^2$    | 0,9999     | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 |
| 10 °C | $\tau_0$ | 0,0595     | 0,0609 | 0,0650 | 0,7380 | 0,9791 | 0,7259 | 1,7602 | 1,6998 | 1,7137 |
|       | $k$      | 0,1599     | 0,1589 | 0,1580 | 1,9965 | 1,8379 | 1,9095 | 4,0616 | 4,0592 | 4,0831 |
|       | $n$      | 1,0002     | 1,0001 | 1,0009 | 1,0010 | 1,0026 | 0,9955 | 0,8727 | 0,8731 | 0,8711 |
|       | $R^2$    | 0,9999     | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 |
| 20 °C | $\tau_0$ | 0,0421     | 0,0468 | 0,0440 | 0,5833 | 0,5478 | 0,4848 | 1,5289 | 1,5200 | 1,5178 |
|       | $k$      | 0,1189     | 0,1177 | 0,1169 | 1,4708 | 1,4435 | 1,3423 | 2,7265 | 2,7384 | 2,7288 |
|       | $n$      | 0,9984     | 1,0006 | 1,0004 | 1,0013 | 1,0010 | 1,0007 | 0,8725 | 0,8712 | 0,8723 |
|       | $R^2$    | 0,9999     | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 |
| 30 °C | $\tau_0$ | 0,0354     | 0,0364 | 0,0370 | 0,5102 | 0,4762 | 0,4113 | 0,9516 | 1,0097 | 0,9853 |
|       | $k$      | 0,0959     | 0,0959 | 0,0959 | 1,1490 | 1,1753 | 1,1241 | 2,4821 | 2,4921 | 2,4973 |
|       | $n$      | 1,0003     | 1,0002 | 1,0001 | 1,0003 | 1,0013 | 1,0010 | 0,8742 | 0,8737 | 0,8730 |
|       | $R^2$    | 0,9999     | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 |
| 40 °C | $\tau_0$ | 0,0322     | 0,0272 | 0,0302 | 0,3756 | 0,3754 | 0,4144 | 0,8723 | 0,9067 | 0,7682 |
|       | $k$      | 0,0825     | 0,0836 | 0,0818 | 1,0279 | 0,9997 | 0,9485 | 2,0392 | 2,0502 | 2,1015 |
|       | $n$      | 1,0009     | 0,9984 | 1,0005 | 1,0013 | 1,0013 | 1,0026 | 0,8685 | 0,8675 | 0,8620 |
|       | $R^2$    | 0,9999     | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 |
| 50 °C | $\tau_0$ | 0,0249     | 0,0267 | 0,0223 | 0,2096 | 0,3502 | 0,3121 | 0,5401 | 0,5239 | 0,4200 |
|       | $k$      | 0,0749     | 0,0736 | 0,0745 | 0,9670 | 0,8975 | 0,8484 | 2,0618 | 2,0548 | 2,1169 |
|       | $n$      | 1,0001     | 1,0008 | 0,9985 | 0,9955 | 1,0016 | 1,0013 | 0,8704 | 0,8705 | 0,8640 |
|       | $R^2$    | 0,9999     | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 |
| 60 °C | $\tau_0$ | 0,0218     | 0,0236 | 0,0194 | 0,3398 | 0,2371 | 0,2978 | 0,5018 | 0,6648 | 0,4759 |
|       | $k$      | 0,0689     | 0,0686 | 0,0695 | 0,8413 | 0,8819 | 0,8232 | 1,9071 | 1,8663 | 1,8927 |
|       | $n$      | 1,0001     | 1,0009 | 0,9984 | 1,0026 | 0,9955 | 1,0016 | 0,8667 | 0,8700 | 0,8686 |
|       | $R^2$    | 0,9999     | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9999 |

Além das características físicas da partícula, a afinidade entre o meio dispersante e as partículas e suas próprias características podem influenciar fortemente a reologia das suspensões (CHANG; POWELL, 1994). Dessa forma, a influência do pH foi avaliada utilizando um teste de Tukey em um intervalo de confiança de 95% para as análises em triplicata das amostras mais e menos concentradas na mesma temperatura em diferentes pH. As médias e desvios padrão estão dispostos na Tabela 11. As medidas do potencial zeta

indicaram que a probabilidade de agregação das partículas é maior em pH mais baixos, promovendo um possível aumento das interações partícula-partícula.

Analisando a diferença entre os valores em diferentes meios ácidos, é válido afirmar que o pH da solução não afeta a reologia das suspensões. Embora variações pontuais possam ser observadas, elas não representam uma tendência ou grandes diferenças. Essas variações podem ser atribuídas a não uniformidade da distribuição das partículas entre as suspensões.

Se as amostras não fossem analisadas imediatamente após unir os sólidos com a solução ácida, o tempo deveria ser levado em conta. Durante o contato das partículas com o ácido, ocorre o processo de hidrólise, onde compostos são formados e a estrutura das partículas é degradada. Isso permite alterações na composição do meio disperso, nas características das partículas e, conseqüentemente, nas propriedades reológicas.

A determinação do comportamento reológico destas suspensões, incluindo as viscosidades aparentes a uma taxa de deformação fixa, traduz a energia necessária a ser aplicada em processos de mistura, agitação, além de caracterizar diretamente os parâmetros ultrassônicos a serem estudados neste trabalho (RIEDLBERGER; WEUSTER-BOTZ, 2012). Os dados de viscosidade aparente foram calculados em uma taxa de deformação fixada em  $100 \text{ s}^{-1}$ , visto que é um valor médio utilizado em processos de mistura e agitação (STEFFE, 1996). Estes dados, ao serem plotados em função da concentração e temperatura, estão apresentados na Figura 5.9.

Um ajuste exponencial aos dados resultou na Equação (5.1), com  $R^2 = 0,877$ :

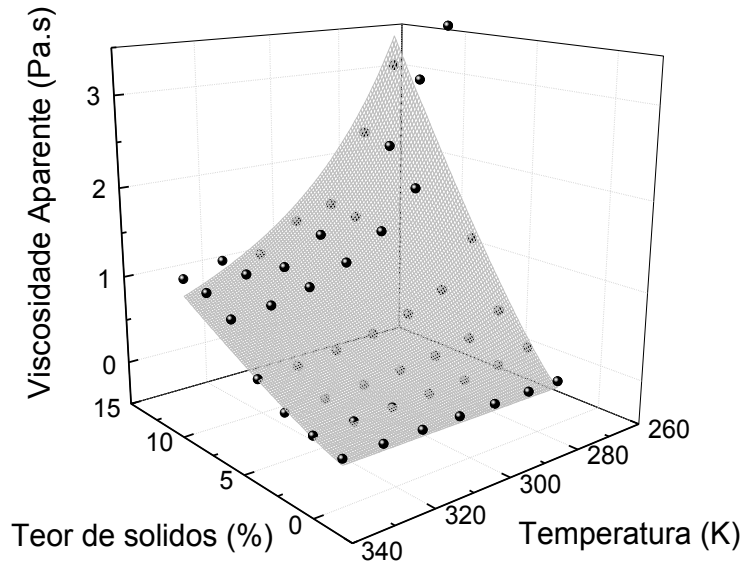
$$\eta_{ap;100s^{-1}}(Pa.s) = -0,067 + 1,1 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{638759,9}{RT}\right) X_s^{1,18} \quad (5.1)$$

Como verificado por Mewis e Macosco (1993), a viscosidade aparente das suspensões aumenta com o aumento da concentração de sólidos. Quanto mais sólidos dispersos em uma suspensão, maiores são as colisões entre as partículas, provocando uma resistência maior ao escoamento. Esta mesma dependência foi encontrada para suspensões envolvendo fibra celulósica como material disperso (NGUYEN et al., 2013; SEPEHR et al., 2004; VIAMAJALA et al., 2009). Quando o efeito da temperatura é analisado, verifica-se que as forças coesivas entre as moléculas são enfraquecidas na medida em que se aumenta a temperatura do fluido. Isso reflete em uma queda da viscosidade aparente.

**Tabela 11.** Média e desvio padrão para todos os parâmetros do ajuste de Herschel-Bulkley para as suspensões com 2 e 12% de sólidos.

| Biomassa<br>(100xg g <sup>-1</sup> ) | T (K)  | Parâmetros Reológicos         |                               |                               |                               |                               |
|--------------------------------------|--------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                                      |        | pH = 3                        | pH = 4                        | pH = 5                        | pH = 6                        | pH = 7                        |
| $\tau_0$<br>(mPa)                    | 274,13 | 76,80 ± 11,06 <sup>a</sup>    | 85,16 ± 30,72 <sup>a</sup>    | 84,28 ± 4,91 <sup>a</sup>     | 89,50 ± 16,73 <sup>a</sup>    | 76,06 ± 5,48 <sup>a</sup>     |
|                                      | 283,13 | 67,88 ± 9,23 <sup>a</sup>     | 56,79 ± 6,91 <sup>a</sup>     | 63,07 ± 2,75 <sup>a</sup>     | 62,58 ± 3,07 <sup>a</sup>     | 62,11 ± 2,62 <sup>a</sup>     |
|                                      | 293,13 | 45,84 ± 4,17 <sup>a</sup>     | 44,01 ± 6,18 <sup>a</sup>     | 46,76 ± 0,46 <sup>a</sup>     | 45,51 ± 1,68 <sup>a</sup>     | 45,96 ± 2,11 <sup>a</sup>     |
|                                      | 303,13 | 37,43 ± 2,08 <sup>a</sup>     | 39,48 ± 9,14 <sup>a</sup>     | 36,58 ± 2,82 <sup>a</sup>     | 36,22 ± 1,92 <sup>a</sup>     | 37,87 ± 1,28 <sup>a</sup>     |
|                                      | 313,13 | 30,92 ± 1,22 <sup>a</sup>     | 33,23 ± 7,36 <sup>a</sup>     | 31,10 ± 3,53 <sup>a</sup>     | 28,83 ± 7,70 <sup>a</sup>     | 30,03 ± 2,80 <sup>a</sup>     |
|                                      | 323,13 | 21,67 ± 3,60 <sup>a</sup>     | 27,25 ± 4,57 <sup>a</sup>     | 29,71 ± 6,45 <sup>a</sup>     | 24,96 ± 3,68 <sup>a</sup>     | 23,52 ± 1,73 <sup>a</sup>     |
|                                      | 333,13 | 22,74 ± 2,13 <sup>a</sup>     | 24,57 ± 5,38 <sup>a</sup>     | 22,42 ± 1,16 <sup>a</sup>     | 22,48 ± 2,39 <sup>a</sup>     | 20,94 ± 2,28 <sup>a</sup>     |
| 2% $k$<br>(mPa.s <sup>n</sup> )      | 273,13 | 257,45 ± 3,26 <sup>a</sup>    | 257,18 ± 6,55 <sup>a</sup>    | 255,29 ± 0,72 <sup>a</sup>    | 253,12 ± 2,36 <sup>a</sup>    | 253,80 ± 1,81 <sup>a</sup>    |
|                                      | 283,13 | 158,61 ± 1,41 <sup>a</sup>    | 160,72 ± 2,24 <sup>a</sup>    | 158,40 ± 0,50 <sup>a</sup>    | 158,38 ± 0,39 <sup>a</sup>    | 158,35 ± 0,29 <sup>a</sup>    |
|                                      | 293,13 | 117,96 ± 0,85 <sup>a</sup>    | 118,56 ± 1,71 <sup>a</sup>    | 117,74 ± 0,14 <sup>a</sup>    | 116,75 ± 0,12 <sup>a</sup>    | 16,75 ± 0,10 <sup>a</sup>     |
|                                      | 303,13 | 95,77 ± 0,07 <sup>b</sup>     | 89,35 ± 1,41 <sup>a</sup>     | 95,69 ± 0,26 <sup>b</sup>     | 95,67 ± 0,18 <sup>b</sup>     | 95,81 ± 0,10 <sup>b</sup>     |
|                                      | 313,13 | 82,58 ± 0,10 <sup>a</sup>     | 82,29 ± 1,09 <sup>a</sup>     | 82,90 ± 0,60 <sup>a</sup>     | 83,50 ± 1,93 <sup>a</sup>     | 82,03 ± 0,48 <sup>a</sup>     |
|                                      | 323,13 | 75,51 ± 1,34 <sup>b</sup>     | 73,47 ± 0,69 <sup>a,b</sup>   | 73,11 ± 0,98 <sup>a</sup>     | 73,71 ± 0,18 <sup>a,b</sup>   | 73,98 ± 0,46 <sup>a,b</sup>   |
|                                      | 333,13 | 68,74 ± 0,33 <sup>a</sup>     | 68,41 ± 0,79 <sup>a</sup>     | 68,79 ± 0,19 <sup>a</sup>     | 68,84 ± 0,14 <sup>a</sup>     | 68,92 ± 0,49 <sup>a</sup>     |
| $n$ (-)                              | 273,13 | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      |
|                                      | 283,13 | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      |
|                                      | 293,13 | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      |
|                                      | 303,13 | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      |
|                                      | 313,13 | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,01 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      |
|                                      | 323,13 | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      |
|                                      | 333,13 | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 1,00 ± 0,00 <sup>a</sup>      |
| $\tau_0$<br>(mPa)                    | 273,13 | 3125,47 ± 72,12 <sup>a</sup>  | 3140,77 ± 61,47 <sup>a</sup>  | 2895,23 ± 582,46 <sup>a</sup> | 2931,76 ± 598,53 <sup>a</sup> | 3026,46 ± 208,40 <sup>a</sup> |
|                                      | 283,13 | 1774,67 ± 63,65 <sup>a</sup>  | 1861,19 ± 175,73 <sup>a</sup> | 1914,41 ± 166,73 <sup>a</sup> | 1540,47 ± 364,99 <sup>a</sup> | 1691,52 ± 149,52 <sup>a</sup> |
|                                      | 293,13 | 1619,21 ± 124,14 <sup>a</sup> | 1558,56 ± 13,01 <sup>a</sup>  | 1543,96 ± 265,46 <sup>a</sup> | 1662,27 ± 112,85 <sup>a</sup> | 1505,55 ± 93,55 <sup>a</sup>  |
|                                      | 303,13 | 1032,31 ± 60,71 <sup>a</sup>  | 1050,41 ± 26,48 <sup>a</sup>  | 938,79 ± 298,07 <sup>a</sup>  | 936,88 ± 297,43 <sup>a</sup>  | 1012,85 ± 145,41 <sup>a</sup> |
|                                      | 313,13 | 937,44 ± 50,93 <sup>a</sup>   | 910,38 ± 3,40 <sup>a</sup>    | 972,08 ± 55,16 <sup>a</sup>   | 885,68 ± 251,72 <sup>a</sup>  | 881,98 ± 71,66 <sup>a</sup>   |
|                                      | 323,13 | 563,94 ± 31,89 <sup>a</sup>   | 575,04 ± 52,07 <sup>a</sup>   | 467,42 ± 204,92 <sup>a</sup>  | 648,81 ± 94,53 <sup>a</sup>   | 597,57 ± 45,48 <sup>a</sup>   |
|                                      | 333,13 | 543,12 ± 82,48 <sup>a</sup>   | 494,10 ± 3,98 <sup>a</sup>    | 523,05 ± 51,16 <sup>a</sup>   | 531,52 ± 29,46 <sup>a</sup>   | 565,02 ± 66,33 <sup>a</sup>   |
| 12% $k$<br>(mPa.s <sup>n</sup> )     | 273,13 | 5941,65 ± 24,84 <sup>a</sup>  | 5933,67 ± 18,84 <sup>a</sup>  | 6005,47 ± 220,71 <sup>a</sup> | 6001,84 ± 221,26 <sup>a</sup> | 5994,65 ± 77,66 <sup>a</sup>  |
|                                      | 283,13 | 4242,28 ± 16,36 <sup>a</sup>  | 4225,14 ± 36,09 <sup>a</sup>  | 4194,92 ± 25,85 <sup>a</sup>  | 4315,14 ± 132,74 <sup>a</sup> | 4271,24 ± 62,60 <sup>a</sup>  |
|                                      | 293,13 | 2838,21 ± 27,71 <sup>a</sup>  | 2848,99 ± 8,86 <sup>a</sup>   | 2860,49 ± 80,65 <sup>a</sup>  | 2812,53 ± 17,39 <sup>a</sup>  | 2867,97 ± 39,40 <sup>a</sup>  |
|                                      | 303,13 | 2597,80 ± 23,77 <sup>a</sup>  | 2595,05 ± 11,97 <sup>a</sup>  | 2636,20 ± 92,68 <sup>a</sup>  | 2640,54 ± 90,34 <sup>a</sup>  | 2616,05 ± 42,55 <sup>a</sup>  |
|                                      | 313,13 | 2132,17 ± 17,72 <sup>a</sup>  | 2140,70 ± 9,64 <sup>a</sup>   | 2127,84 ± 16,35 <sup>a</sup>  | 2158,40 ± 81,80 <sup>a</sup>  | 2142,58 ± 45,50 <sup>a</sup>  |
|                                      | 323,13 | 2157,88 ± 3,79 <sup>a</sup>   | 2134,98 ± 23,35 <sup>a</sup>  | 2184,27 ± 74,62 <sup>a</sup>  | 2130,89 ± 18,51 <sup>a</sup>  | 2144,49 ± 2,11 <sup>a</sup>   |
|                                      | 333,13 | 1957,22 ± 16,42 <sup>a</sup>  | 1968,02 ± 8,67 <sup>a</sup>   | 1955,21 ± 18,46 <sup>a</sup>  | 1956,85 ± 14,43 <sup>a</sup>  | 1950,18 ± 12,57 <sup>a</sup>  |
| $n$ (-)                              | 273,13 | 0,86 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,86 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,86 ± 0,01 <sup>a</sup>      | 0,86 ± 0,01 <sup>a</sup>      | 0,86 ± 0,00 <sup>a</sup>      |
|                                      | 283,13 | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,01 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      |
|                                      | 293,13 | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,01 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      |
|                                      | 303,13 | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,01 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,01 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      |
|                                      | 313,13 | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,01 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      |
|                                      | 323,13 | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,01 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      |
|                                      | 333,13 | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      | 0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>      |

<sup>a,b</sup> Médias seguidas de letras iguais na mesma linha não diferem pelo teste de Tukey a 95% de confiança.



**Figura 5.9.** Viscosidade aparente a  $100 \text{ s}^{-1}$  em função da concentração de sólidos e temperatura absoluta.

Como feito para a viscosidade aparente, os parâmetros tensão residual, índice de consistência e índice de comportamento puderam ser ajustados às equações exponenciais, resultando nas equações abaixo:

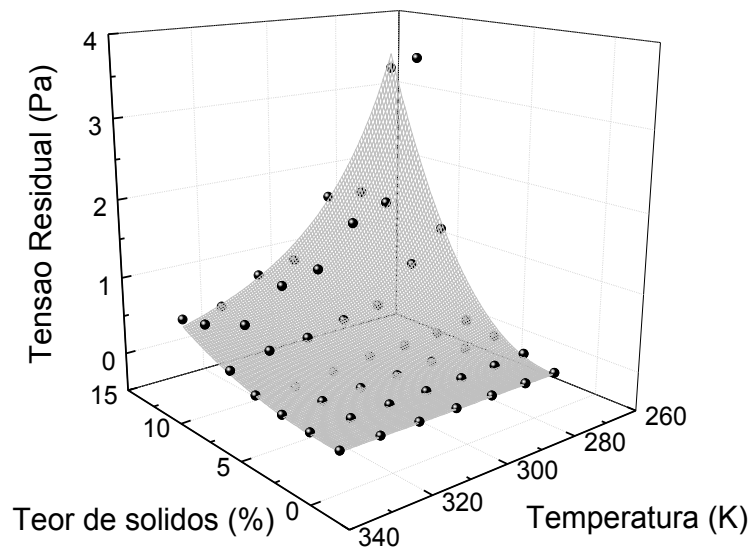
$$\tau_0 (Pa) = -0,016 + 2,56 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{968960,3}{RT}\right) X_s^{2,18} \quad (R^2=0,895) \quad (5.2)$$

$$k (Pa.s^n) = -0,063 + 3,81 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{643940,4}{RT}\right) X_s^{1,81} \quad (R^2=0,930) \quad (5.3)$$

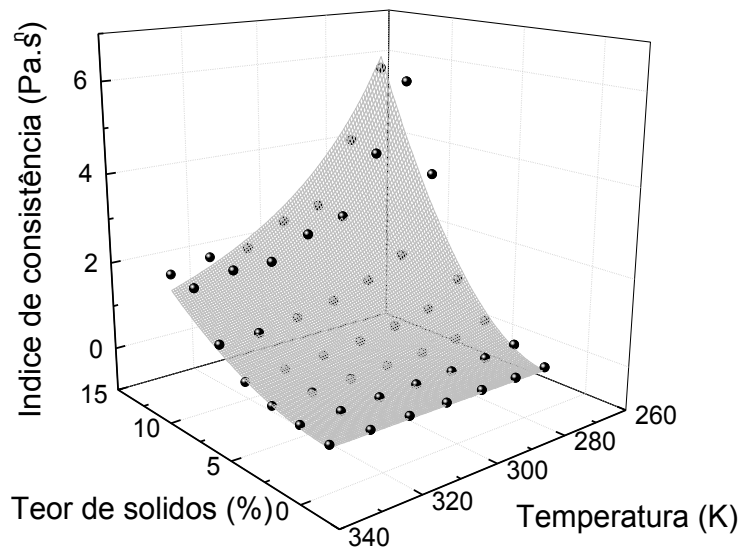
$$n = \exp\left(0,01X_s - 0,002X_s^2 - \frac{330,7}{RT}\right) \quad (R^2=0,820) \quad (5.4)$$

De acordo com a Figura 5.10, Figura 5.11 e Figura 5.12, o índice de consistência e a tensão residual têm uma dependência de segundo grau com a temperatura e o teor de sólidos a 95% de confiança. Quanto maiores as temperaturas, mais agitadas estão as moléculas para escoarem, reduzindo a viscosidade e a tensão inicial necessária ao escoamento. Quando os sólidos em suspensão aumentam, estruturas espaciais são formadas, impedindo a movimentação e aumentando a resistência ao escoamento dada pelo índice de consistência (SHENG; YU; LI, 2006).

O efeito da temperatura no índice de comportamento não foi praticamente evidenciado, tanto neste estudo quanto em estudos realizados para águas residuárias contendo biomassa (NATARAJAN; SUPPES, 1997) e produtos petroquímicos (WANG et al., 2012). Diferentemente da temperatura, o teor de sólidos influencia fortemente no índice de comportamento das suspensões causando valores menores que a unidade, como observado por Qiu e Rao (1988) para polpa em suspensão de purê de maçã na medida em que se tornam mais concentradas.

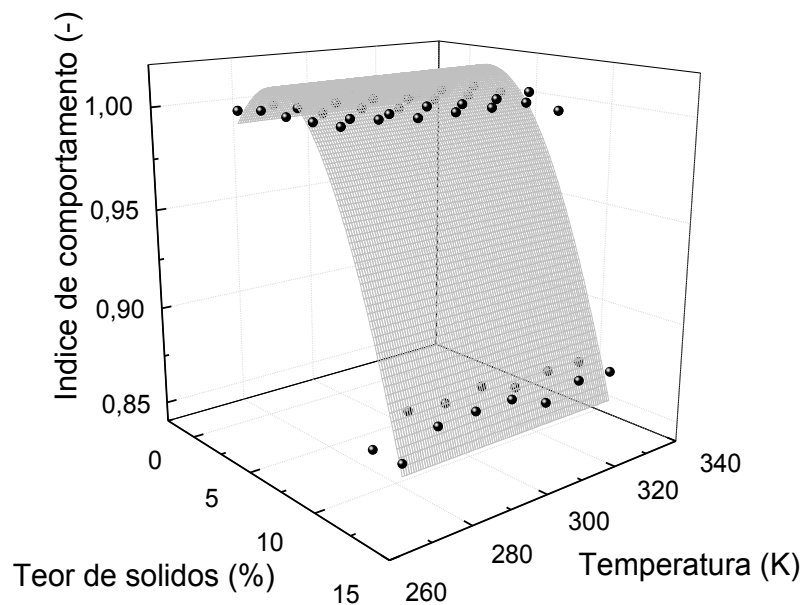


**Figura 5.10.** Tensão residual em função da concentração de sólidos e temperatura absoluta.



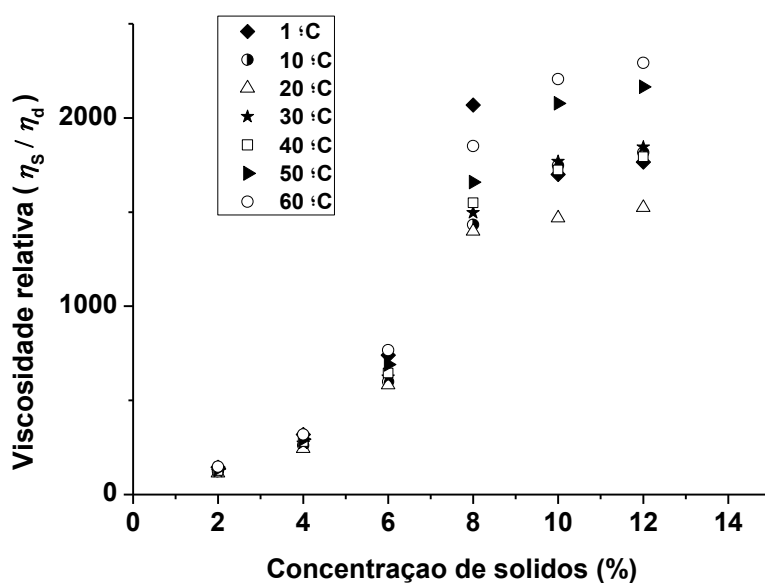
**Figura 5.11.** Índice de consistência em função da concentração de sólidos e da temperatura absoluta.





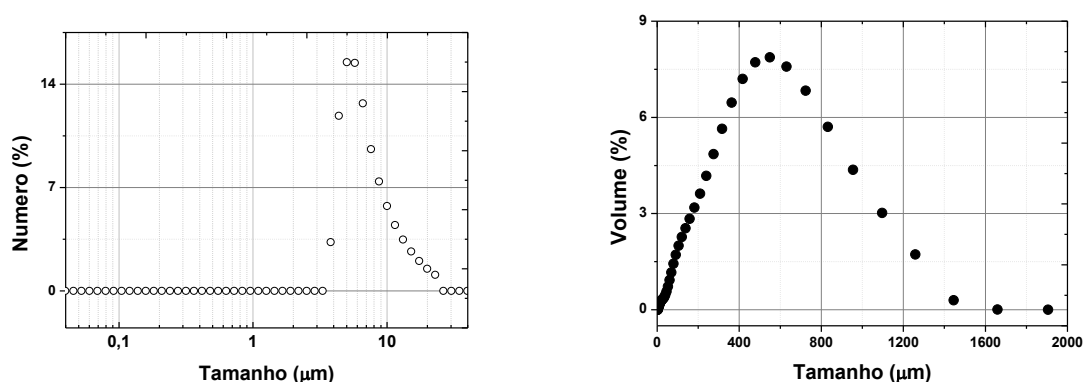
**Figura 5.12.** Índice de comportamento em função da concentração de sólidos e da temperatura absoluta.

Avaliando o comportamento da viscosidade relativa ( $\eta/\eta_s$ ) em função da concentração de sólidos até 8% (m/m), uma tendência exponencial é observada. Entretanto, em concentrações maiores, um desvio significativo no coeficiente angular (Figura 5.13) pôde ser notado para todos os valores de pH.



**Figura 5.13.** Viscosidade relativa em função da concentração de casca de amendoim em pó em pH 5.0.

Apesar de ser esperado um aumento pronunciado na viscosidade relativa em altas quantidades de partículas, uma queda no coeficiente angular da curva foi evidenciado em concentrações entre 8 e 12% (m/m). Nestes casos, a viscosidade relativa foi dificilmente influenciada pelo teor de sólidos, como verificado em concentrações inferiores. Uma teoria capaz de explicar este desvio é o efeito descrito por Farris (1968). O autor propõe que a presença de partículas pequenas pode atuar como agente dispersante quando inseridas em sistemas com partículas maiores, facilitando o escoamento das partículas grosseiras em altas taxas de deformação. Embora as partículas finas também estejam presentes em baixas concentrações, este comportamento é pronunciado somente em altas concentrações, onde ocorre um aumento das interações partícula-partícula. Para reforçar esta idéia, a distribuição do tamanho de partícula foi estudada baseada no volume e número de partículas (Figura 5.14), onde grandes quantidades de partículas com tamanho menor que 10  $\mu\text{m}$  foram verificadas.



**Figura 5.14.** Distribuição do tamanho de partículas baseado no número de partículas (esquerda) e volume de partículas (direita)

### 5.1.8 Densidade das suspensões

Como verificado para os parâmetros reológicos e para o calor específico, um teste de Tukey não apresentou diferenças significativas entre os valores de densidade nos diferentes pH estudados. A Tabela 12 e a Tabela 13 apresentam as médias e desvios, juntamente com as diferenças significativas entre os valores.

Como o pH não interferiu nos valores da densidade de forma geral, os dados da densidade em pH 5,0 foram plotados em função das variáveis temperatura e concentração e ajustados aos modelos polinomiais propostos. A Tabela 14 apresenta os dados de regressão aos valores de densidade.

**Tabela 12.** Densidade das suspensões ácidas de pó de casca de amendoim em diferentes temperaturas, concentrações de biomassa e pH.

| Biomassa<br>(g g <sup>-1</sup> ) | T (K)  | Densidade das suspensões ácidas de pó de casca de amendoim<br>(kg/m <sup>3</sup> ) |                            |                            |                            |                            |
|----------------------------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                                  |        | pH = 3                                                                             | pH = 4                     | pH = 5                     | pH = 6                     | pH = 7                     |
| 0,00                             | 274.13 | 998.1 ± 1.4 <sup>a</sup>                                                           | 997.9 ± 0.8 <sup>a</sup>   | 996.6 ± 0.6 <sup>a</sup>   | 994.7 ± 4.1 <sup>a</sup>   | 993.4 ± 0.8 <sup>a</sup>   |
|                                  | 283.13 | 998.5 ± 1.8 <sup>a</sup>                                                           | 997.7 ± 0.7 <sup>a</sup>   | 994.2 ± 2.1 <sup>a</sup>   | 994.4 ± 4.1 <sup>a</sup>   | 994.2 ± 3.4 <sup>a</sup>   |
|                                  | 293.13 | 998.1 ± 0.9 <sup>b</sup>                                                           | 995.7 ± 1.0 <sup>a,b</sup> | 995.5 ± 1.2 <sup>a,b</sup> | 993.1 ± 4.0 <sup>a,b</sup> | 991.9 ± 0.8 <sup>a</sup>   |
|                                  | 303.13 | 994.5 ± 1.9 <sup>a</sup>                                                           | 991.3 ± 0.6 <sup>a</sup>   | 993.7 ± 1.6 <sup>a</sup>   | 993.6 ± 2.3 <sup>a</sup>   | 991.6 ± 0.2 <sup>a</sup>   |
|                                  | 313.13 | 993.6 ± 0.9 <sup>c</sup>                                                           | 990.6 ± 0.6 <sup>b</sup>   | 990.3 ± 0.6 <sup>b</sup>   | 989.0 ± 0.2 <sup>b,a</sup> | 988.5 ± 0.7 <sup>a</sup>   |
|                                  | 323.13 | 991.1 ± 0.6 <sup>a</sup>                                                           | 987.0 ± 1.7 <sup>a</sup>   | 987.1 ± 1.6 <sup>a</sup>   | 985.3 ± 4.0 <sup>a</sup>   | 986.8 ± 3.1 <sup>a</sup>   |
|                                  | 333.13 | 986.0 ± 1.0 <sup>a</sup>                                                           | 982.9 ± 3.4 <sup>a</sup>   | 984.7 ± 0.7 <sup>a</sup>   | 983.0 ± 0.9 <sup>a</sup>   | 982.7 ± 3.1 <sup>a</sup>   |
| 0,02                             | 273.13 | 990.5 ± 3.7 <sup>a</sup>                                                           | 995.4 ± 7.7 <sup>a</sup>   | 995.4 ± 3.4 <sup>a</sup>   | 990.8 ± 8.7 <sup>a</sup>   | 986.7 ± 9.9 <sup>a</sup>   |
|                                  | 283.13 | 992.2 ± 8.1 <sup>a</sup>                                                           | 994.0 ± 1.8 <sup>a</sup>   | 995.0 ± 6.3 <sup>a</sup>   | 994.5 ± 6.0 <sup>a</sup>   | 993.5 ± 6.4 <sup>a</sup>   |
|                                  | 293.13 | 991.7 ± 1.8 <sup>a</sup>                                                           | 994.3 ± 5.1 <sup>a</sup>   | 993.1 ± 3.0 <sup>a</sup>   | 992.7 ± 6.2 <sup>a</sup>   | 992.2 ± 13.7 <sup>a</sup>  |
|                                  | 303.13 | 997.6 ± 4.1 <sup>a</sup>                                                           | 999.6 ± 7.2 <sup>a</sup>   | 987.5 ± 2.9 <sup>a</sup>   | 991.7 ± 2.9 <sup>a</sup>   | 986.9 ± 7.1 <sup>a</sup>   |
|                                  | 313.13 | 982.4 ± 1.9 <sup>a</sup>                                                           | 988.8 ± 4.6 <sup>a</sup>   | 988.9 ± 4.1 <sup>a</sup>   | 987.9 ± 8.2 <sup>a</sup>   | 989.4 ± 12.1 <sup>a</sup>  |
|                                  | 323.13 | 984.9 ± 5.1 <sup>a</sup>                                                           | 986.3 ± 4.1 <sup>a</sup>   | 984.4 ± 3.9 <sup>a</sup>   | 977.2 ± 6.3 <sup>a</sup>   | 986.1 ± 4.5 <sup>a</sup>   |
|                                  | 333.13 | 975.3 ± 4.3 <sup>a</sup>                                                           | 981.1 ± 4.3 <sup>a</sup>   | 979.7 ± 3.9 <sup>a</sup>   | 977.0 ± 3.9 <sup>a</sup>   | 981.3 ± 4.6 <sup>a</sup>   |
| 0,04                             | 273.13 | 1000.2 ± 3.7 <sup>a</sup>                                                          | 1002.2 ± 7.7 <sup>a</sup>  | 1003.0 ± 3.4 <sup>a</sup>  | 994.0 ± 8.8 <sup>a</sup>   | 1001.5 ± 10.1 <sup>a</sup> |
|                                  | 283.13 | 1002.7 ± 8.1 <sup>a</sup>                                                          | 1003.0 ± 1.9 <sup>a</sup>  | 1001.8 ± 6.3 <sup>a</sup>  | 999.5 ± 6.0 <sup>a</sup>   | 1000.8 ± 6.4 <sup>a</sup>  |
|                                  | 293.13 | 1000.9 ± 1.8 <sup>a</sup>                                                          | 1000.4 ± 5.1 <sup>a</sup>  | 996.8 ± 3.0 <sup>a</sup>   | 992.7 ± 6.2 <sup>a</sup>   | 996.3 ± 13.7 <sup>a</sup>  |
|                                  | 303.13 | 994.7 ± 4.1 <sup>a</sup>                                                           | 998.6 ± 7.2 <sup>a</sup>   | 999.1 ± 2.9 <sup>a</sup>   | 998.1 ± 3.0 <sup>a</sup>   | 999.6 ± 7.2 <sup>a</sup>   |
|                                  | 313.13 | 994.7 ± 1.9 <sup>a</sup>                                                           | 999.8 ± 4.6 <sup>a</sup>   | 995.8 ± 4.1 <sup>a</sup>   | 995.3 ± 8.2 <sup>a</sup>   | 997.0 ± 12.2 <sup>a</sup>  |
|                                  | 323.13 | 992.7 ± 5.1 <sup>a</sup>                                                           | 985.5 ± 4.1 <sup>a</sup>   | 993.4 ± 4.0 <sup>a</sup>   | 988.5 ± 6.4 <sup>a</sup>   | 989.7 ± 4.5 <sup>a</sup>   |
|                                  | 333.13 | 987.1 ± 4.3 <sup>a</sup>                                                           | 989.7 ± 4.4 <sup>a</sup>   | 989.6 ± 3.9 <sup>a</sup>   | 989.6 ± 4.0 <sup>a</sup>   | 993.3 ± 4.6 <sup>a</sup>   |
| 0,06                             | 273.13 | 1011.9 ± 3.7 <sup>a</sup>                                                          | 1005.0 ± 3.9 <sup>a</sup>  | 1009.1 ± 0.7 <sup>a</sup>  | 1004.8 ± 3.4 <sup>a</sup>  | 1006.0 ± 3.8 <sup>a</sup>  |
|                                  | 283.13 | 1010.3 ± 8.2 <sup>a</sup>                                                          | 1009.0 ± 7.6 <sup>a</sup>  | 1009.0 ± 1.2 <sup>a</sup>  | 1000.4 ± 12.6 <sup>a</sup> | 1006.5 ± 1.6 <sup>a</sup>  |
|                                  | 293.13 | 1001.9 ± 1.8 <sup>a</sup>                                                          | 1007.5 ± 2.6 <sup>a</sup>  | 1007.3 ± 5.7 <sup>a</sup>  | 999.3 ± 7.8 <sup>a</sup>   | 1005.4 ± 4.6 <sup>a</sup>  |
|                                  | 303.13 | 1007.9 ± 4.1 <sup>a</sup>                                                          | 998.3 ± 7.1 <sup>a</sup>   | 1003.1 ± 1.9 <sup>a</sup>  | 1006.7 ± 7.7 <sup>a</sup>  | 1004.3 ± 4.4 <sup>a</sup>  |
|                                  | 313.13 | 1005.9 ± 2.3 <sup>a</sup>                                                          | 1004.2 ± 2.5 <sup>a</sup>  | 1002.8 ± 3.2 <sup>a</sup>  | 1002.8 ± 13.4 <sup>a</sup> | 1002.8 ± 5.7 <sup>a</sup>  |
|                                  | 323.13 | 1002.0 ± 1.4 <sup>a</sup>                                                          | 992.4 ± 6.8 <sup>a</sup>   | 999.5 ± 7.0 <sup>a</sup>   | 992.7 ± 6.4 <sup>a</sup>   | 995.4 ± 3.6 <sup>a</sup>   |
|                                  | 333.13 | 998.4 ± 2.8 <sup>a</sup>                                                           | 995.6 ± 2.6 <sup>a</sup>   | 993.5 ± 7.5 <sup>a</sup>   | 988.7 ± 6.5 <sup>a</sup>   | 992.0 ± 3.2 <sup>a</sup>   |
| 0,08                             | 273.13 | 1019.8 ± 4.4 <sup>a</sup>                                                          | 1018.1 ± 5.1 <sup>a</sup>  | 1005.2 ± 17.2 <sup>a</sup> | 1017.9 ± 2.8 <sup>a</sup>  | 1016.7 ± 5.7 <sup>a</sup>  |
|                                  | 283.13 | 1010.8 ± 11.9 <sup>a</sup>                                                         | 1017.4 ± 2.0 <sup>a</sup>  | 1017.1 ± 5.7 <sup>a</sup>  | 1016.7 ± 5.4 <sup>a</sup>  | 1017.1 ± 1.7 <sup>a</sup>  |
|                                  | 293.13 | 1017.5 ± 5.2 <sup>a</sup>                                                          | 1010.1 ± 7.8 <sup>a</sup>  | 1016.3 ± 5.3 <sup>a</sup>  | 1009.5 ± 5.0 <sup>a</sup>  | 1015.3 ± 0.4 <sup>a</sup>  |
|                                  | 303.13 | 1016.3 ± 3.7 <sup>a</sup>                                                          | 1013.9 ± 0.9 <sup>a</sup>  | 1013.8 ± 6.9 <sup>a</sup>  | 1013.6 ± 1.6 <sup>a</sup>  | 1007.6 ± 5.0 <sup>a</sup>  |
|                                  | 313.13 | 1012.5 ± 11.8 <sup>a</sup>                                                         | 1011.3 ± 4.9 <sup>a</sup>  | 1010.6 ± 1.1 <sup>a</sup>  | 1011.2 ± 0.8 <sup>a</sup>  | 1010.6 ± 0.2 <sup>a</sup>  |
|                                  | 323.13 | 1010.1 ± 3.1 <sup>a</sup>                                                          | 1008.7 ± 4.3 <sup>a</sup>  | 1007.2 ± 3.3 <sup>a</sup>  | 1008.1 ± 4.2 <sup>a</sup>  | 1007.9 ± 0.9 <sup>a</sup>  |
|                                  | 333.13 | 1006.2 ± 1.9 <sup>a</sup>                                                          | 1003.3 ± 7.0 <sup>a</sup>  | 1003.2 ± 2.6 <sup>a</sup>  | 1004.3 ± 8.0 <sup>a</sup>  | 1003.6 ± 1.4 <sup>a</sup>  |

<sup>a,b,c</sup> Médias seguidas de letras iguais na mesma linha não diferem pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

**Tabela 13.** (cont.) Densidade das suspensões ácidas de pó de casca de amendoim em diferentes temperaturas, concentrações de biomassa e pH.

| Biomassa<br>(g g <sup>-1</sup> ) | T (K)  | Densidade das suspensões ácidas de pó de casca de amendoim<br>(kg/m <sup>3</sup> ) |                           |                           |                           |                            |
|----------------------------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
|                                  |        | pH = 3                                                                             | pH = 4                    | pH = 5                    | pH = 6                    | pH = 7                     |
| 0,10                             | 273.13 | 1022 ± 3.8 <sup>a</sup>                                                            | 1022.6 ± 7.9 <sup>a</sup> | 1020.5 ± 3.5 <sup>a</sup> | 1017.6 ± 9.0 <sup>a</sup> | 1015.4 ± 10.2 <sup>a</sup> |
|                                  | 283.13 | 1022.7 ± 8.4 <sup>a</sup>                                                          | 1022.3 ± 1.9 <sup>a</sup> | 1016.9 ± 6.4 <sup>a</sup> | 1017.1 ± 6.1 <sup>a</sup> | 1016.8 ± 6.6 <sup>a</sup>  |
|                                  | 293.13 | 1022.7 ± 1.8 <sup>a</sup>                                                          | 1019.8 ± 5.2 <sup>a</sup> | 1019.4 ± 3.1 <sup>a</sup> | 1015.7 ± 6.4 <sup>a</sup> | 1013.8 ± 14.0 <sup>a</sup> |
|                                  | 303.13 | 1018.0 ± 4.2 <sup>a</sup>                                                          | 1013.7 ± 7.3 <sup>a</sup> | 1017.6 ± 3.0 <sup>a</sup> | 1017.5 ± 3.0 <sup>a</sup> | 1014.2 ± 7.3 <sup>a</sup>  |
|                                  | 313.13 | 1018.0 ± 2.0 <sup>a</sup>                                                          | 1014.1 ± 4.7 <sup>a</sup> | 1013.8 ± 4.2 <sup>a</sup> | 1011.6 ± 8.4 <sup>a</sup> | 1010.9 ± 12.3 <sup>a</sup> |
|                                  | 323.13 | 1016.1 ± 5.3 <sup>a</sup>                                                          | 1010.4 ± 4.2 <sup>a</sup> | 1010.6 ± 4.0 <sup>a</sup> | 1007.9 ± 6.5 <sup>a</sup> | 1010.2 ± 4.6 <sup>a</sup>  |
|                                  | 333.13 | 1010.4 ± 4.5 <sup>a</sup>                                                          | 1006.3 ± 4.5 <sup>a</sup> | 1009.3 ± 4.0 <sup>a</sup> | 1006.5 ± 4.1 <sup>a</sup> | 1006.1 ± 4.7 <sup>a</sup>  |
| 0,12                             | 273.13 | 1036.5 ± 3.6 <sup>a</sup>                                                          | 1030.7 ± 7.9 <sup>a</sup> | 1028.6 ± 7.7 <sup>a</sup> | 1025.6 ± 6.2 <sup>a</sup> | 1023.4 ± 10.3 <sup>a</sup> |
|                                  | 283.13 | 1031.3 ± 8.6 <sup>a</sup>                                                          | 1030.4 ± 1.9 <sup>a</sup> | 1024.9 ± 8.9 <sup>a</sup> | 1025.1 ± 6.6 <sup>a</sup> | 1024.8 ± 6.6 <sup>a</sup>  |
|                                  | 293.13 | 1033.1 ± 1.3 <sup>a</sup>                                                          | 1027.8 ± 5.3 <sup>a</sup> | 1027.4 ± 4.0 <sup>a</sup> | 1023.6 ± 6.4 <sup>a</sup> | 1021.7 ± 13.6 <sup>a</sup> |
|                                  | 303.13 | 1030.4 ± 1.8 <sup>a</sup>                                                          | 1021.6 ± 7.4 <sup>a</sup> | 1025.6 ± 7.2 <sup>a</sup> | 1025.5 ± 8.4 <sup>a</sup> | 1022.2 ± 6.0 <sup>a</sup>  |
|                                  | 313.13 | 1030.2 ± 2.3 <sup>a</sup>                                                          | 1022.1 ± 4.7 <sup>a</sup> | 1021.8 ± 8.2 <sup>a</sup> | 1019.6 ± 6.2 <sup>a</sup> | 1018.8 ± 9.1 <sup>a</sup>  |
|                                  | 323.13 | 1025.7 ± 4.5 <sup>a</sup>                                                          | 1018.3 ± 4.2 <sup>a</sup> | 1018.6 ± 4.1 <sup>a</sup> | 1015.8 ± 6.4 <sup>a</sup> | 1018.1 ± 4.7 <sup>a</sup>  |
|                                  | 333.13 | 1023.1 ± 2.5 <sup>a</sup>                                                          | 1012.5 ± 6.2 <sup>a</sup> | 1017.2 ± 4.0 <sup>a</sup> | 1014.5 ± 4.1 <sup>a</sup> | 1014.1 ± 5.1 <sup>a</sup>  |

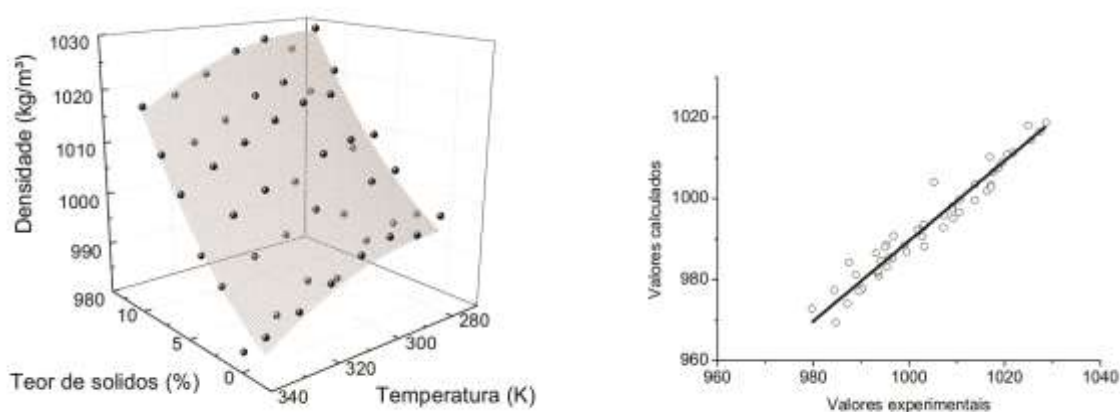
<sup>a</sup> Médias seguidas de letras iguais na mesma linha não diferem pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

Os parâmetros  $R^2$  e  $EMR$  obtidos através dos ajustes realizados resultaram em valores similares. Entretanto, a análise de variância apresentou dependência de segundo grau com relação à concentração de sólidos e com a temperatura. Dessa forma, na Figura 5.15 estão ilustrados os valores da densidade a um polinômio de segundo grau.

Pela Figura 5.15, a densidade é influenciada negativamente pela temperatura, enquanto um aumento na concentração de sólidos promove um aumento na densidade também. O aumento da temperatura diminui as forças interativas entre as moléculas, dispersando-as umas das outras, aumentando seu volume específico. Conforme o teor de sólidos aumenta, a densidade se aproxima dos valores reportados por Abdullah *et al.* (2010) de 1250 kg/m<sup>3</sup> para pasta de biomassa carbonizada com 20% de sólidos.

**Tabela 14.** Resultados dos ajustes aos modelos propostos para densidade.

| Parâmetros | 1ª ordem | 2ª ordem | 3ª ordem             |
|------------|----------|----------|----------------------|
| $\beta_1$  | 1048,6   | 702,7    | -346,74              |
| $\beta_2$  | 2,88     | 1,47     | -0,75                |
| $\beta_3$  | -0,20    | 2,10     | 12,53                |
| $\beta_4$  | 0        | 0,12     | 0,62                 |
| $\beta_5$  | 0        | -0,004   | -0,04                |
| $\beta_6$  | 0        | 0        | -0,03                |
| $\beta_7$  | 0        | 0        | $3,8 \times 10^{-5}$ |
| $R^2$      | 0,925    | 0,951    | 0,959                |
| EMR (%)    | 0,26     | 0,23     | 0,21                 |

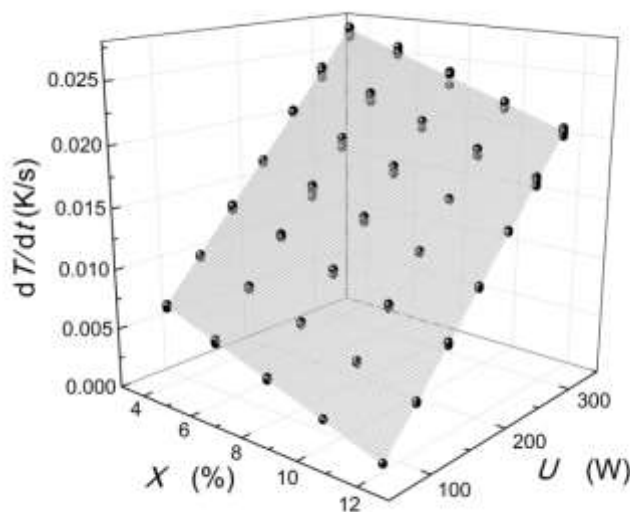


**Figura 5.15.** Ajuste dos dados de densidade a um polinômio de segundo grau (esquerda) e gráfico dos valores calculados pelo modelo versus os valores experimentais (direita).

### 5.1.9 Campos acústicos

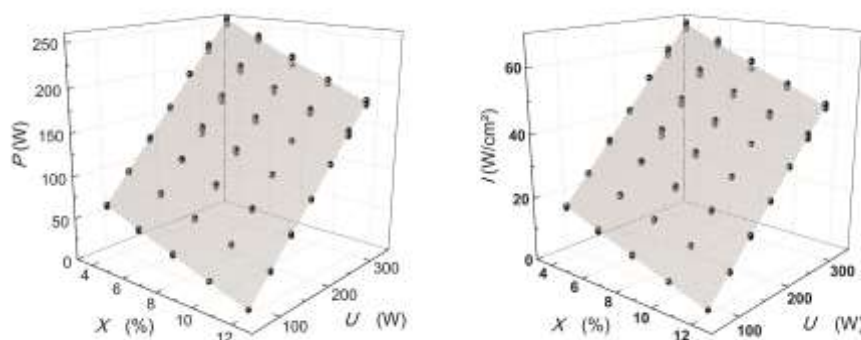
O gradiente de temperatura foi registrado ao longo do tempo de aplicação e demonstrou uma tendência linear, onde  $dT/dt$  foi extraído através do coeficiente angular. Na Figura 5.16, foi observado que o coeficiente angular demonstrou-se menor na medida em que se aumentou a concentração de sólidos, enquanto maiores valores foram obtidos para maiores potências aplicadas. O efeito do pH não foi observado, e os pontos não puderam ser

distinguidos. Toma et al. (2011) também registrou o aumento linear da temperatura em solventes sob frequências ultrassônicas de 500 e 20 kHz. Da forma similar, Cárcel et al. (2007) observou o mesmo comportamento linear ao estudar os campos acústicos em soluções de sacarose.



**Figura 5.16.** Valores do gradiente de temperatura ( $dT/dt$ ) em função da concentração de biomassa ( $X$ ) e potência aplicada ( $U$ ).

Através dos valores de  $dT/dt$ , calculados pelas regressões lineares, a potência transmitida ( $P$ ) e a intensidade acústica ( $I$ ) foram determinadas pelas equações (4.26) e (4.27) como função da potencial nominal aplicada ( $U$ ) entre 80 – 320 W, concentração de biomassa ( $X$ ) de 4 – 12% (m/m) e pH de 3 – 7. Seus valores e comportamentos estão apresentados na Figure 5.17.



**Figura 5.17.** Valores da potência calculada ( $P$ , esquerda) e intensidade acústica ( $I$ , direita) em função da concentração de biomassa ( $X$ ) e potência aplicada ( $U$ ).

Na Figura 5.17 (esquerda), a potência calculada aumenta com o aumento da potência nominal aplicada, enquanto o aumento na concentração de biomassa apresenta uma queda na potência absorvida, seguindo o comportamento do calor específico. Os valores de potência acústica variaram de 5,12 a 260,2 W, e o mesmo comportamento foi observado para intensidade acústica com o intervalo de valores de 1,35 a 68,45 W·cm<sup>-2</sup> na Figura 5.17 (direita). Uma equação não-linear foi ajustada baseada nos parâmetros de significância, e a potência ( $P$ ) e intensidade ( $I$ ) acústica puderam ser expressas através dos coeficientes contidos na Tabela 15.

**Tabela 15.** Parâmetros dos ajustes e validação estatística da potência transmitida ( $P$ ) e intensidade acústica ( $I$ ) nas suspensões ácidas de casca de amendoim em pó.

| Parâmetros   | Coef. | $P$ (W)                |             |         | Coef.  | $I$ (W·cm <sup>-2</sup> ) |             |         |
|--------------|-------|------------------------|-------------|---------|--------|---------------------------|-------------|---------|
|              |       | $p$                    | $R_{adj}^2$ | EMR (%) |        | $p$                       | $R_{adj}^2$ | EMR (%) |
| Média        | 32,96 | -                      |             |         | 8,67   | -                         |             |         |
| $U$          | 0,84  | $<1 \times 10^{-28}$   |             |         | 0,22   | $<1 \times 10^{-28}$      |             |         |
| $X$          | -8,25 | $<1 \times 10^{-28}$   | 0,999       | 2,090   | -2,17  | $<1 \times 10^{-28}$      | 0,999       | 2,090   |
| $X^2$        | 0,09  | $1,23 \times 10^{-4}$  |             |         | 0,02   | $1,23 \times 10^{-4}$     |             |         |
| $U \times X$ | -0,01 | $3,69 \times 10^{-28}$ |             |         | -0,002 | $3,69 \times 10^{-28}$    |             |         |

$U$  é a potência nominal aplicada (W),  $X$  é a concentração de biomassa (% m/m) e  $p$  é a probabilidade do fator  $F$  (IC = 95%).

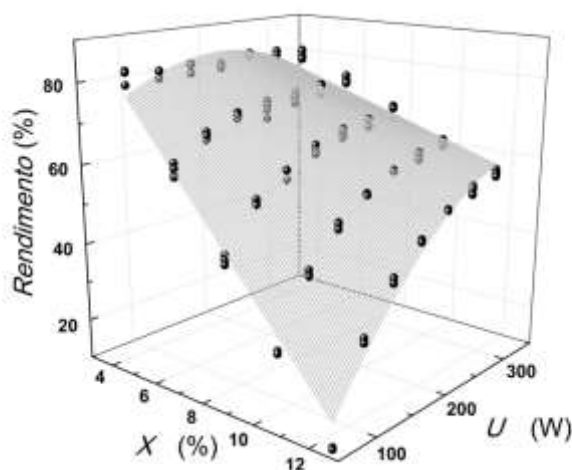
Os resultados de uma análise de variância apresentaram que a potência acústica absorvida possui dependência quadrática com a concentração de sólidos ( $p < 1 \times 10^{-28}$ ) e linear com a potência aplicada ( $p < 1 \times 10^{-28}$ ), com interação linear entre os fatores. Em estudos anteriores, a potência medida também foi correlacionada com a potência aplicada através de equações lineares. Tais correlações são úteis para confirmar o bom funcionamento dos equipamentos ultrassônicos (CONTAMINE et al., 1995). O efeito do pH apresentou dependência linear com  $p = 0,05$ , indicando um efeito muito fraco quando comparado com as outras variáveis. A potência acústica em diferentes pH demonstrou um desvio de 4% entre os valores, caracterizando praticamente uma linha constante. Este fato permitiu desconsiderar o efeito do pH e avaliar as propriedades ultrassônicas com base nas duas variáveis mais significantes.

Como visto, nem toda energia aplicada é transferida para o sistema. A determinação da eficiência de aplicação torna necessário estudar quanta energia é dissipada ao longo de cada processo. Essas perdas geralmente ocorrem durante a conversão da energia elétrica em

energia mecânica, onde energia térmica e sonora podem ser liberadas para o ambiente. Um máximo de eficiência (82,7%) foi observado em suspensões menos concentradas, com resultados de acordo com Toma et al. (2011) para água. Esta ótima eficiência pode ser justificada já que melhores eficiências foram obtidas para sistemas que operam com sondas imersas ao invés de banhos ultrassônicos (KIMURA et al., 1996; WU; LIN; CHAU, 2001). Em complemento a esta informação, o termopar está localizado a 2 cm da sonda, onde ocorre a cavitação máxima medidas pela hidrofones.

Por outro lado, uma alta porcentagem de energia (93,6%) é perdida em suspensões mais concentradas quando submetidas a baixas potências nominais (80 W). A baixa eficiência pode ser atribuída devido às características de pasta da biomassa, as quais oferecem resistência mecânica para o sistema transformar pequenas quantidades de energia elétrica em potência acústica.

Os dados de eficiência foram plotados em função da potência aplicada e da concentração de sólidos na Figura 5.18, e ajustados a modelos não-lineares. Os coeficientes e valores estatísticos das variáveis significantes estão apresentados na Tabela 16. Uma relação não-linear foi encontrada por Cárcel et al. (2007) ao comparar a energia elétrica fornecida com a intensidade ultrassônica. A necessidade de correlacionar estas variáveis é destacada por Sivakumar and Pandit (2001), onde confirmou que a energia fornecida por um gerador ultrassônico não nos dá informação suficiente da potência absorvida, e conseqüentemente, das transformações químicas que ocorrem devido a sua ocorrência.



**Figura 5.18.** Eficiência de potência aplicada em função da concentração de biomassa ( $X$ ) e potência aplicada ( $W$ )



**Tabela 16.** Parâmetros dos ajustes e validação estatística da eficiência da potência nas suspensões ácidas de casca de amendoim em pó.

| Parâmetros   | Coeficiente            | Eficiência (%)        |             |         |
|--------------|------------------------|-----------------------|-------------|---------|
|              |                        | $p$                   | $R_{adj}^2$ | EMR (%) |
| <i>Média</i> | 102,15                 | -                     |             |         |
| $U$          | 0,12                   | $< 1 \times 10^{-28}$ |             |         |
| $U^2$        | $-5,40 \times 10^{-4}$ | $< 1 \times 10^{-28}$ | 0,977       | 6,410   |
| $X$          | -9,86                  | $< 1 \times 10^{-28}$ |             |         |
| $U \times X$ | 0,024                  | $< 1 \times 10^{-28}$ |             |         |

$U$  é a potência nominal aplicada (W),  $X$  é a concentração de biomassa (% m/m) e  $p$  é a probabilidade do fator  $F$  (IC = 95%).

Embora estes resultados forneçam informações do campo acústico em uma posição fixa, os procedimentos envolvidos neste estudo podem ser adaptados e aplicados para identificar a potência e intensidade em diferentes posições da sonda, mapeando assim a potência acústica em todos os pontos da câmara de aplicação.

#### 5.1.10 Avaliação das respostas às hidrólises

Após a realização de cada ensaio contido no planejamento experimental, foi realizada a medição de açúcares totais ( $S_T$ ) e açúcares redutores totais ( $S_R$ ) nos hidrolisados. Através do material sedimentado liofilizado, foi avaliado o índice de cristalinidade ( $ICr$ ) de cada amostra. Todos ensaios foram efetuados em triplicata e seus resultados estão expressos na Tabela 17.

As respostas aos ensaios de hidrólise foram submetidas à análise de variância e tiveram seus gráficos plotados em função das variáveis de significância. A análise de variância baseada na produção de açúcares totais foi efetuada, e seus coeficientes significativos estão dispostos na Tabela 18. Por meio da avaliação estatística, foi possível plotar as superfícies representadas nas Figuras 5.19 e 5.20.

Pela análise dos dados, nota-se uma produção de açúcares totais variando entre 14,6 e 30,3 mg de açúcares/g de sólidos. Estes valores estão abaixo dos valores reportados por Villa-Vélez et al. (2015), já que os resíduos da bananeira contém altos teores de pectina que são quantificados durante a determinação de açúcares totais. Maior liberação de açúcares totais ocorre quando as suspensões estão menos concentradas, similarmente como observado por Villa-Vélez et al. (2015). Isso pode ser justificado pelos resultados obtidos na determinação dos campos acústicos, onde maiores potências foram verificadas para suspensões menos concentradas. Nestas condições, menores são as resistências ao processo de cavitação,

promovendo maior erosão da superfície sólida pelo colapso das bolhas formadas. Além disso, é válido afirmar que, embora de forma menos significativa, maiores tempos de aplicação e maiores potências ultrassônicas permitem maior liberação de açúcares totais.

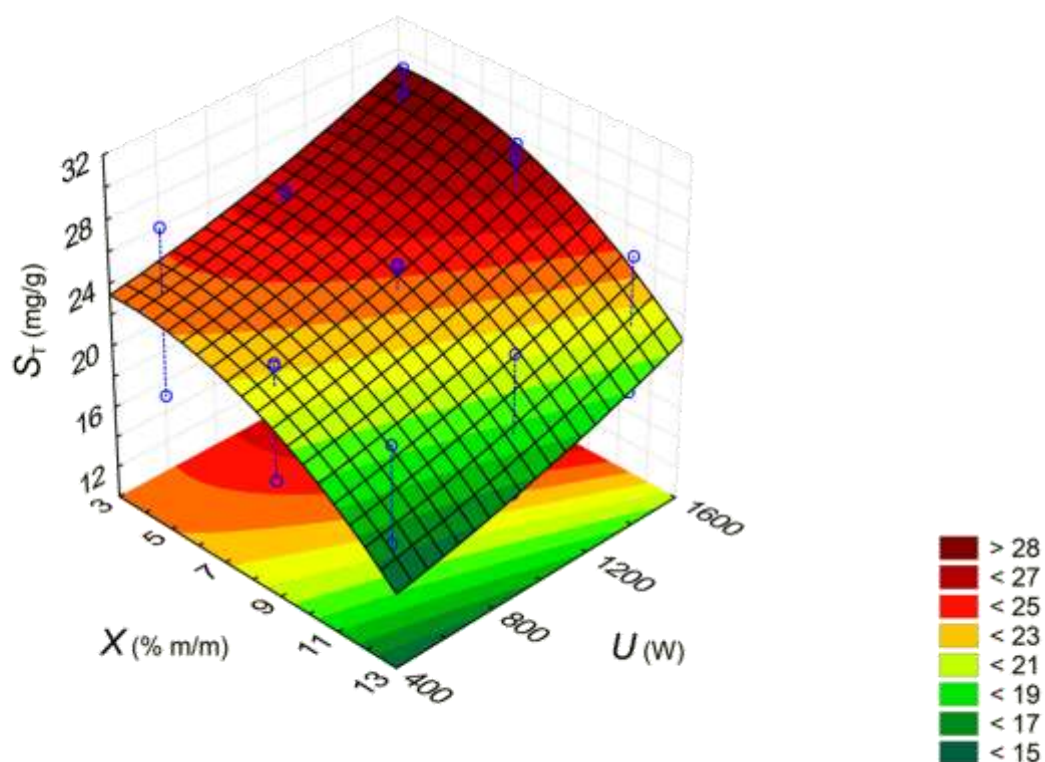
**Tabela 17.** Resultados de açúcares totais, redutores e índice de cristalinidade para cada ensaio.

| Ensaio | $X$<br>(% m/m) | $t$<br>(min) | $U$<br>(W) | $S_T$<br>(mg·g <sup>-1</sup> ) | $S_R$<br>(mg·g <sup>-1</sup> ) | $ICr$<br>(%) |
|--------|----------------|--------------|------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|
| 1      | 4,00           | 30,00        | 500,00     | 16,9 ± 0,3                     | 6,9 ± 0,1                      | 37,6 ± 1,2   |
| 2      | 4,00           | 30,00        | 1000,00    | 26,2 ± 4,9                     | 15,7 ± 1,4                     | 35,7 ± 1,0   |
| 3      | 4,00           | 30,00        | 1500,00    | 30,3 ± 8,4                     | 11,4 ± 0,4                     | 37,9 ± 0,6   |
| 4      | 4,00           | 60,00        | 500,00     | 22,2 ± 0,1                     | 13,9 ± 0,7                     | 37,4 ± 1,2   |
| 5      | 4,00           | 60,00        | 1000,00    | 26,1 ± 2,6                     | 16,2 ± 3,7                     | 40,5 ± 0,7   |
| 6      | 4,00           | 60,00        | 1500,00    | 28,7 ± 2,0                     | 23,6 ± 2,6                     | 36,5 ± 1,8   |
| 7      | 4,00           | 90,00        | 500,00     | 27,7 ± 1,9                     | 15,7 ± 2,4                     | 37,4 ± 0,6   |
| 8      | 4,00           | 90,00        | 1000,00    | 24,5 ± 0,5                     | 18,1 ± 0,6                     | 37,2 ± 0,2   |
| 9      | 4,00           | 90,00        | 1500,00    | 25,0 ± 1,0                     | 18,5 ± 0,4                     | 36,0 ± 1,3   |
| 10     | 8,00           | 30,00        | 500,00     | 21,8 ± 1,8                     | 19,7 ± 0,3                     | 35,9 ± 1,4   |
| 11     | 8,00           | 30,00        | 1000,00    | 21,7 ± 0,0                     | 20,0 ± 1,3                     | 36,2 ± 0,8   |
| 12     | 8,00           | 30,00        | 1500,00    | 22,3 ± 0,7                     | 20,7 ± 0,2                     | 36,0 ± 0,4   |
| 13     | 8,00           | 60,00        | 500,00     | 15,6 ± 0,7                     | 13,1 ± 0,2                     | 40,3 ± 1,7   |
| 14     | 8,00           | 60,00        | 1000,00    | 23,0 ± 0,7                     | 20,0 ± 1,9                     | 42,9 ± 1,4   |
| 15     | 8,00           | 60,00        | 1500,00    | 28,1 ± 2,3                     | 19,6 ± 0,5                     | 40,3 ± 1,5   |
| 16     | 8,00           | 90,00        | 500,00     | 22,9 ± 0,8                     | 19,6 ± 0,4                     | 43,6 ± 0,4   |
| 17     | 8,00           | 90,00        | 1000,00    | 25,3 ± 0,1                     | 20,2 ± 1,4                     | 38,6 ± 0,6   |
| 18     | 8,00           | 90,00        | 1500,00    | 29,0 ± 0,4                     | 21,3 ± 0,0                     | 41,7 ± 0,4   |
| 19     | 12,00          | 30,00        | 500,00     | 15,2 ± 0,9                     | 13,4 ± 1,6                     | 40,9 ± 0,6   |
| 20     | 12,00          | 30,00        | 1000,00    | 14,8 ± 0,6                     | 12,9 ± 0,5                     | 39,0 ± 0,5   |
| 21     | 12,00          | 30,00        | 1500,00    | 18,1 ± 0,2                     | 14,1 ± 1,1                     | 38,4 ± 1,1   |
| 22     | 12,00          | 60,00        | 500,00     | 22,2 ± 0,5                     | 13,9 ± 0,0                     | 42,3 ± 0,3   |
| 23     | 12,00          | 60,00        | 1000,00    | 23,6 ± 1,1                     | 14,0 ± 0,4                     | 44,8 ± 0,6   |
| 24     | 12,00          | 60,00        | 1500,00    | 16,9 ± 1,2                     | 13,9 ± 0,1                     | 43,0 ± 0,1   |
| 25     | 12,00          | 90,00        | 500,00     | 15,9 ± 0,6                     | 14,0 ± 0,8                     | 38,1 ± 2,0   |
| 26     | 12,00          | 90,00        | 1000,00    | 14,6 ± 0,7                     | 12,8 ± 0,3                     | 43,9 ± 1,5   |
| 27     | 12,00          | 90,00        | 1500,00    | 25,6 ± 1,2                     | 13,0 ± 0,4                     | 47,2 ± 1,2   |
| 28 (C) | 8,00           | 60,00        | 1000,00    | 23,0 ± 0,6                     | 19,6 ± 1,8                     | 44,0 ± 0,8   |
| 29 (C) | 8,00           | 60,00        | 1000,00    | 22,7 ± 2,0                     | 19,8 ± 0,5                     | 36,1 ± 1,0   |
| 30 (C) | 8,00           | 60,00        | 1000,00    | 25,1 ± 2,1                     | 20,7 ± 1,8                     | 40,7 ± 2,1   |

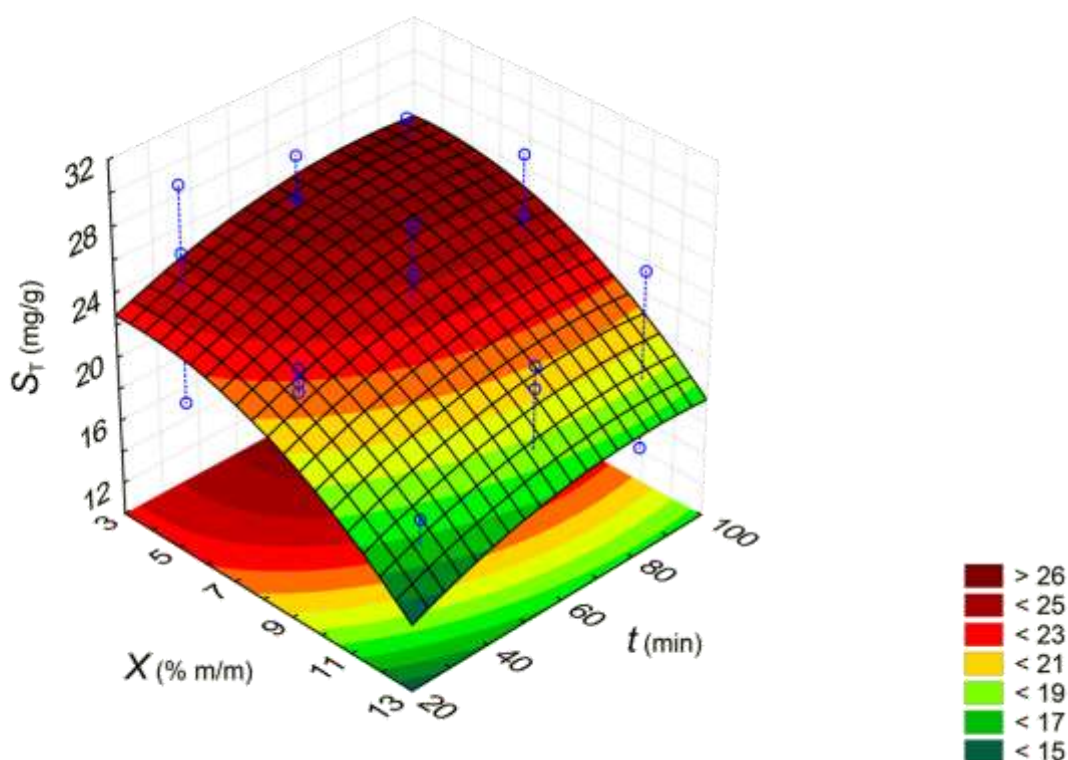
**Tabela 18.** Parâmetros dos ajustes e validação estatística da produção de açúcares totais.

| Parâmetros   | Efeito estimado | Erro padrão | Valor $t$<br>(23) | Significância<br>estatística<br>( $p$ ) |
|--------------|-----------------|-------------|-------------------|-----------------------------------------|
| <i>Média</i> | 22,41016        | 0,20472     | 109,4671          | 0,000002                                |
| $X^2$        | 1,46163         | 0,41407     | 3,5299            | 0,038641                                |
| <i>tempo</i> | 2,59177         | 0,52376     | 4,9484            | 0,015836                                |
| $U$          | 4,83678         | 0,52376     | 9,2347            | 0,020689                                |

$U$  é a potência nominal aplicada (W),  $X$  é a concentração de biomassa (% m/m),  $t$  é o tempo de aplicação (min),  $p$  é a probabilidade do fator  $F$  (IC = 95%) e o valor  $t$  é a grandeza da variável com relação ao seu desvio.



**Figura 5.19.** Superfície de resposta da produção de açúcares totais ( $S_T$ ) em função da concentração de sólidos ( $X$ ) e potência aplicada ( $U$ ).



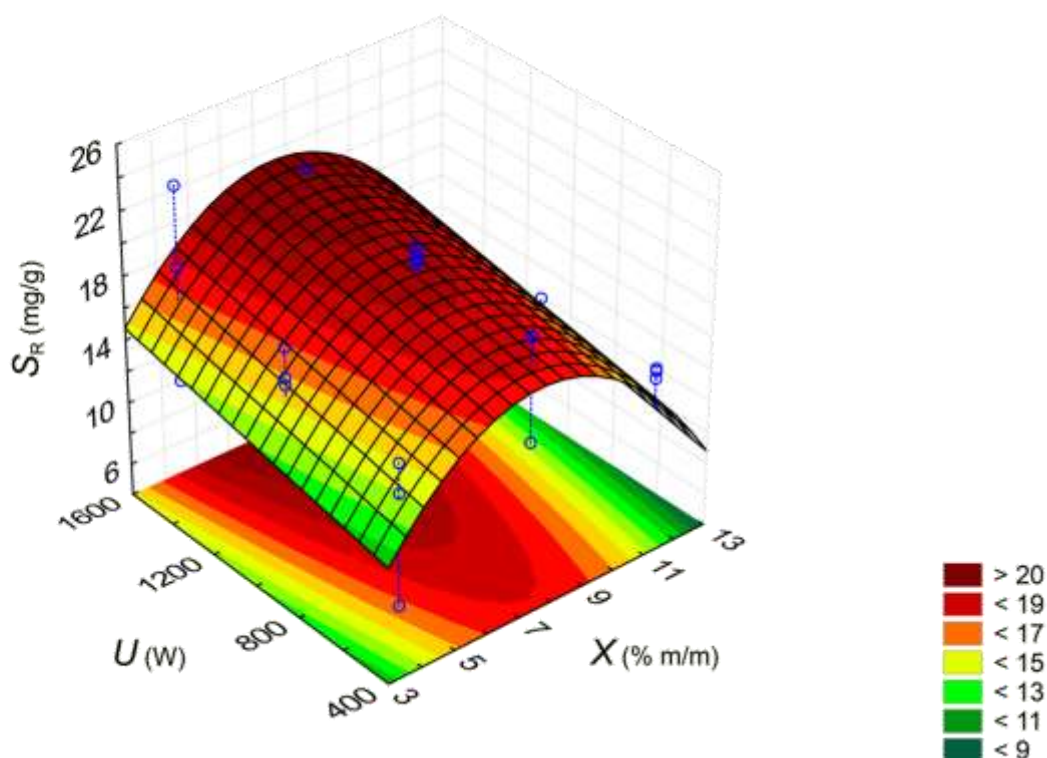
**Figura 5.20.** Superfície de resposta da produção de açúcares totais ( $S_T$ ) em função da concentração de sólidos ( $X$ ) e tempo de aplicação ( $t$ ).

Ao analisar os dados da produção de açúcares redutores totais e sua análise de variância (Tabela 19), observa-se que os valores encontrados são menores que os obtidos para açúcares totais, uma vez que para produção de açúcares redutores, são necessários processos combinados para aumentar a eficiência do processo hidrolítico (OBAMA et al., 2012). Maiores respostas de açúcares redutores são obtidas a uma concentração de 8% (m/m) de sólidos com valores em torno de 20 miligramas de açúcar redutor por grama de sólidos. Provavelmente, quando as concentrações são baixas (em torno de 4%), há pouco material com suscetibilidade (áreas amorfas) para liberação de açúcares redutores a partir das moléculas de água e íons de hidrogênio (DUMITRIU, 2005), enquanto em concentrações acima de 8% o efeito da cavitação é menor. Similarmente aos açúcares totais e aos dados de cinética publicados por Werle et al. (2013), quanto maior o tempo de aplicação e a potência ultrassônica, maiores são os teores de açúcares redutores totais.

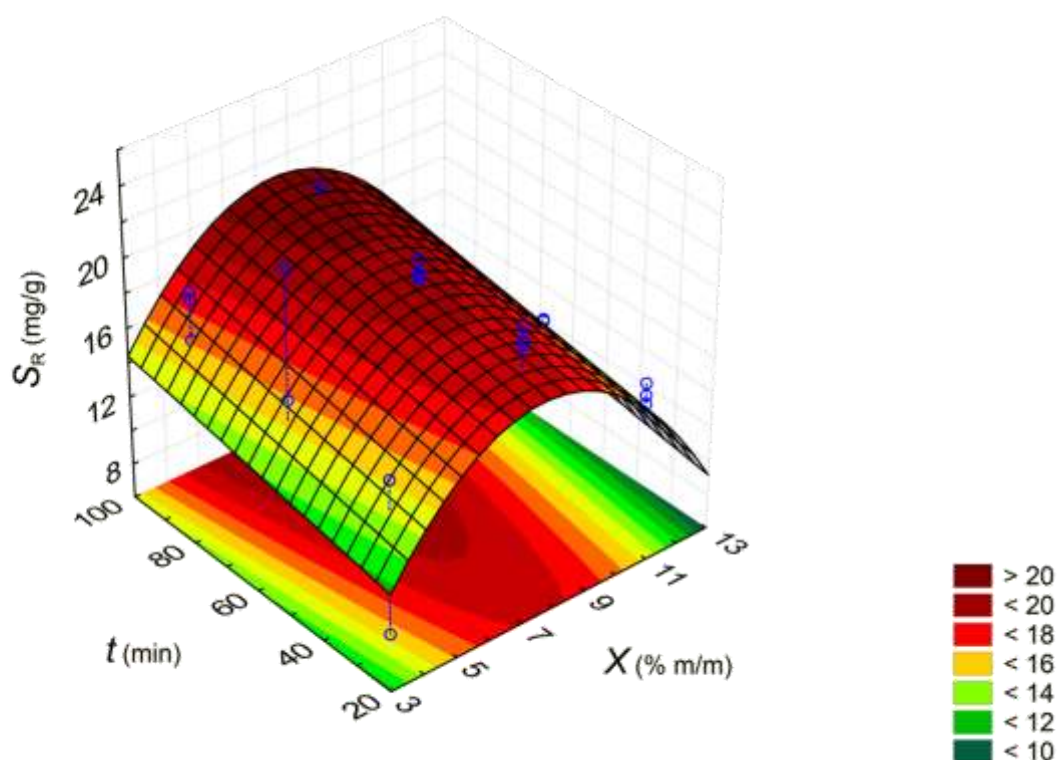
**Tabela 19.** Parâmetros dos ajustes e validação estatística da produção de açúcares redutores totais.

| Parâmetros   | Efeito estimado | Erro padrão | Valor $t$<br>(23) | Significância<br>estatística<br>( $p$ ) |
|--------------|-----------------|-------------|-------------------|-----------------------------------------|
| <i>Média</i> | 16,22209        | 0,089671    | 180,9067          | $3,7 \times 10^{-7}$                    |
| $X^2$        | 4,97555         | 0,181369    | 27,4334           | 0,000106                                |
| <i>tempo</i> | 2,06395         | 0,229415    | 8,9966            | 0,002899                                |
| $U$          | 2,88748         | 0,229415    | 12,5863           | 0,001081                                |

$U$  é a potência nominal aplicada (W),  $X$  é a concentração de biomassa (% m/m), *tempo* é o tempo de aplicação (min),  $p$  é a probabilidade do fator  $F$  (IC = 95%) e o valor  $t$  é a grandeza da variável com relação ao seu desvio.



**Figura 5.21.** Superfície de resposta da produção de açúcares totais ( $S_R$ ) em função da concentração de sólidos ( $X$ ) e potência aplicada ( $U$ ).

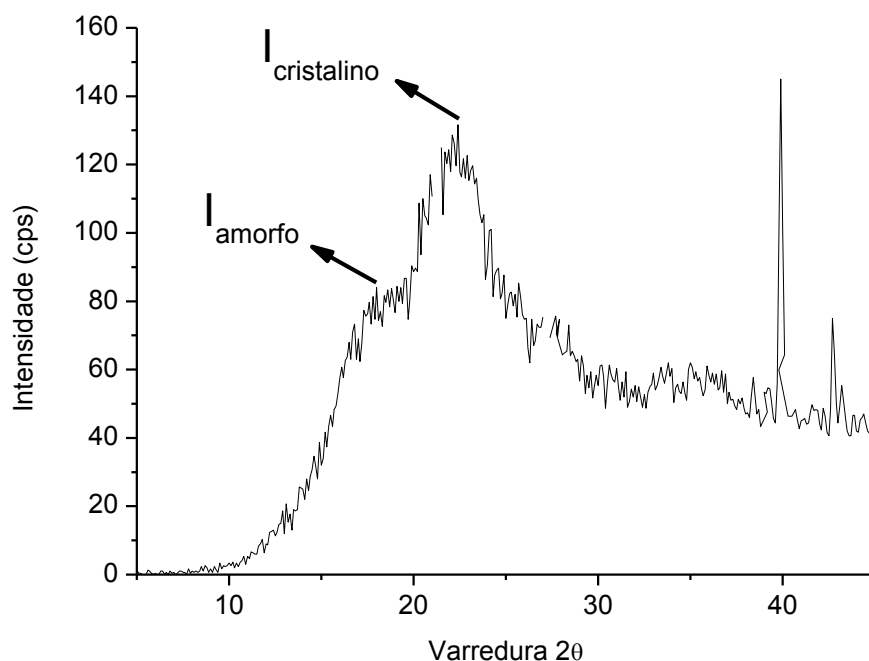


**Figura 5.22.** Superfície de resposta da produção de açúcares totais ( $S_R$ ) em função da concentração de sólidos ( $X$ ) e tempo de aplicação ( $t$ ).

A amostra não tratada de casca de amendoim em pó teve seu padrão de Raio-X descrito pela Figura 5.23. O índice de cristalinidade obtido foi de  $37,4 \pm 2,6\%$ .

Os dados obtidos para o índice de cristalinidade das amostras tratadas variaram de 47,2 a 35,9% e foram submetidos à análise de variância, com parâmetros estatísticos expressos na Tabela 20. Os resultados indicaram efeito significativo ( $p < 0,05$ ) linear do tempo e da concentração de biomassa, enquanto a potência ultrassônica não demonstrou influência no índice de cristalinidade. Utilizando as variáveis significativas, foi plotada a superfície contida na Figura 5.24. Ao longo do tempo de hidrólise, o material tende a se tornar inicialmente mais cristalino, já que as regiões amorfas estão mais expostas à ação dos agentes físicos e químicos do que a região cristalina (ARANTES; SADDLER, 2011). Este mesmo comportamento foi verificada por Binod et al. (2012) ao tratar bagaço de cana com micro-ondas. Em suspensões menos concentradas, o efeito da cavitação é maior e possivelmente responsável por degradar as regiões cristalinas e amorfas, confirmando a maior liberação de açúcares totais. De forma análoga, na medida em que a concentração de sólidos aumenta, os campos acústicos se tornam menores. Nestas condições, os campos acústicos produzidos são

suficientes apenas para hidrolisar as regiões amorfas, levando ao aumento do índice de cristalinidade.

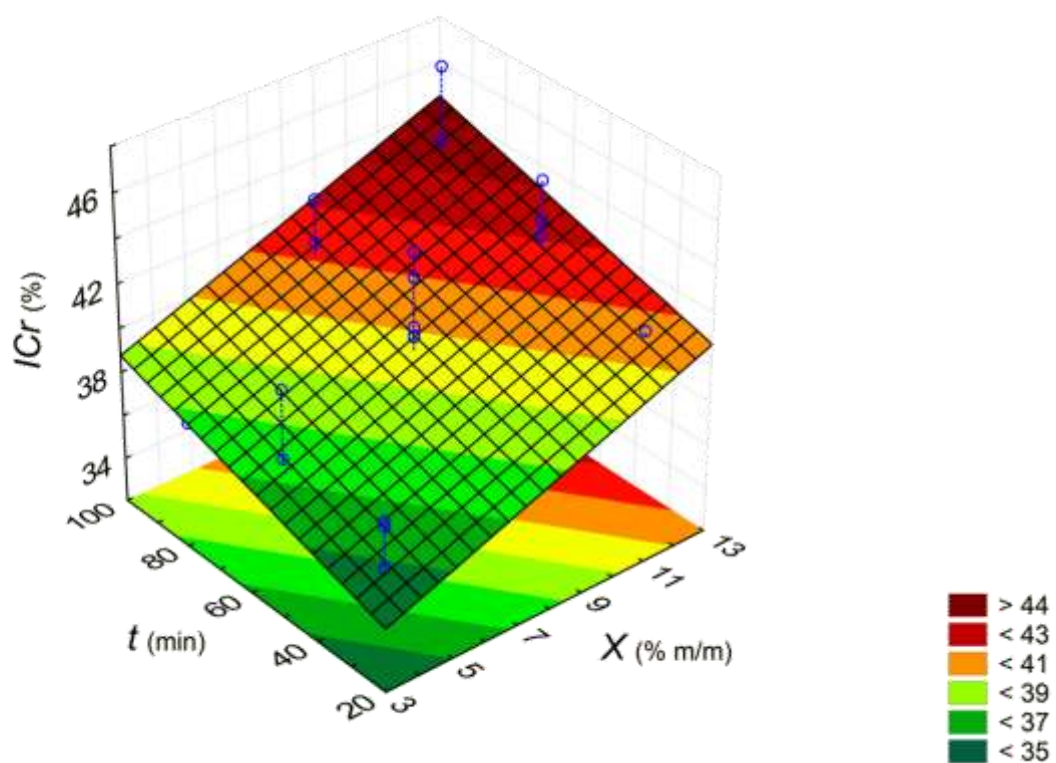


**Figura 5.23.** Difractograma de Raio-X da casca de amendoim em pó.

**Tabela 20.** Parâmetros dos ajustes e validação estatística da variação do índice de cristalinidade.

| Parâmetros   | Efeito estimado | Erro padrão | Valor $t$<br>(27) | Significância<br>estatística<br>( $p$ ) |
|--------------|-----------------|-------------|-------------------|-----------------------------------------|
| <i>Média</i> | 36,66686        | 0,445092    | 89,12064          | $< 1 \times 10^{-28}$                   |
| $X$          | 4,55946         | 1,149222    | 3,96743           | 0,000482                                |
| <i>tempo</i> | 2,91044         | 1,149222    | 2,53253           | 0,017447                                |

$X$  é a concentração de biomassa (% m/m), *tempo* é o tempo de aplicação (min),  $p$  é a probabilidade do fator  $F$  (IC = 95%) e o valor  $t$  é a grandeza da variável com relação ao seu desvio.



**Figura 5.24.** Superfície de resposta do índice de cristalinidade ( $ICr$ ) em função da concentração de sólidos ( $X$ ) e tempo de aplicação ( $t$ ).



## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu concluir que a biomassa proveniente dos resíduos de amendoim são materiais potenciais para liberação de açúcares e produção de bioetanol. Os resíduos moídos não tratados apresentaram uma distribuição de tamanho ajustável pelo modelo de Rosin-Rammler-Bennet. Sua densidade pôde ser ajustada em função do tamanho de partícula.

O estudo das propriedades físicas das suspensões não demonstrou influência significativa do pH na maioria das análises a nível de confiança de 95%, possibilitando a omissão deste parâmetro nos modelos propostos para densidade, calor específico, parâmetros reológicos e durante o planejamento experimental de hidrólise.

As suspensões mais diluídas apresentaram comportamento newtoniano até 8% de sólidos e não newtoniano acima de 10%, representadas pelo modelo de Herschel-Bulkley. Tensões residuais foram observadas aliadas à pseudoplasticidade ( $n = 0,86$ ) na presença de maiores concentrações de sólidos. A viscosidade aparente pôde ser calculada e modelada com base em equações exponenciais, enquanto a análise da viscosidade relativa demonstrou uma variação no coeficiente angular caracterizado por um efeito Farris em concentrações acima de 10% de sólidos.

A densidade das suspensões pôde ser ajustada a um polinômio de segundo grau. A escolha do modelo foi confirmada pela dependência quadrática da densidade com relação às variáveis temperatura e concentração de sólidos.

Os campos acústicos foram determinados em diferentes condições e puderam ser modelados de acordo com as variáveis significativas por modelo polinomiais. Nestes campos acústicos, maiores potências acústicas (ou potência absorvida) foi encontrada para suspensões menos concentradas quando submetidas a maiores potências nominais. O rendimento entre a potência aplicada e a potência acústica também demonstrou maiores valores em soluções menos concentradas quando aplicadas maiores potências.

De forma análoga, a liberação de matéria fermentescível ocorreu com maior proporção quando as suspensões encontram-se mais diluídas, devido ao maior efeito cavitativo nestas condições. O tempo e a potência interferiram de forma menos significativa que a concentração de sólidos, onde maior produção de açúcares ocorre sob maiores tempos de aplicação e potência ultrassônica aplicada. A mesma tendência para tempo e potência foi

verificada para a produção de açúcares de cadeias menores (redutores), embora a concentração de sólidos tenha indicado um ponto ótimo em torno de 8% (m/m).

Pelos dados do índice de cristalinidade, foi possível concluir que em baixas concentrações de sólidos, onde a potência acústica é maior, ocorre a ruptura das regiões amorfas e cristalinas. Enquanto isso, quando se diminui a ação do ultrassom pela adição de mais cascas de amendoim, os efeitos cavitativos são suficientes para romper apenas as regiões mais expostas da celulose, aumentando assim o índice de cristalinidade. Ao longo do processo de pré-tratamento, a tendência da cristalinidade da celulose proveniente das cascas de amendoim é aumentar, já que as regiões amorfas estão sendo degradadas primeiramente.

Pelo trabalho realizado, foi possível concluir que as melhores condições de hidrólise ocorrem em suspensões menos concentradas (em torno de 4% de sólidos) quando submetidas durante maiores tempos e maior potência de aplicação. Nestas condições, ocorre a formação de açúcares totais de forma mais pronunciada que de açúcares redutores totais, mantendo a estrutura com índice de cristalinidade próximo das amostras nativas devido ao rompimento tanto das regiões amorfas como das regiões cristalinas.

Como trabalhos futuros, sugere-se a utilização do uso de ultrassom de potência como método combinado na presença de concentrações consideráveis de ácido/base ou até mesmo durante processos microbiológicos e/ou enzimáticos. Isso otimiza o uso da energia durante os pré-tratamentos e hidrólises, tornando utilização deste recurso uma ferramenta para acelerar e viabilizar os processos de produção de biocombustíveis.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, H. et al. Bioslurry as a Fuel. 3. Fuel and Rheological Properties of Bioslurry Prepared from the Bio-oil and Biochar of Mallee Biomass Fast Pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 5669-5676, 2010.

ABICAB. Cultivo de Amendoim. São Paulo, 2012. Disponível em: < <http://www.abicab.org.br/amendoim/cultivo-de-amendoim/> >. Acesso em: 05/05/2014.

ADEL, A. M. et al. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4446-4455, 2010.

AIMIN, T. et al. Influence of ultrasound treatment on accessibility and regioselective oxidation reactivity of cellulose. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, n. 6, p. 467-472, 2005.

ALINCE, B.; ROBERTSON, A. A. Aggregation of microcrystalline cellulose with polyethylenimine. **Colloid and Polymer Science**, v. 252, n. 11, p. 920-927, 1974.

ALLEN, T. **Particle Size Measurement**. London: Chapman & Hall, 1997.

ALVIRA, P. et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4851-4861, 2010.

AOAC. **Official methods of analysis International**. 16. Gaithersburg: Association of Official Analytical Chemists International, 1997.

ARAKI, J.; KUGA, S. Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals. **Langmuir**, v. 17, n. 15, p. 4493-4496, 2001.

ARANTES, V.; SADDLER, J. Cellulose accessibility limits the effectiveness of minimum cellulase loading on the efficient hydrolysis of pretreated lignocellulosic substrates. **Biotechnology for Biofuels**, v. 4, n. 1, p. 1-17, 2011.

ARCHER, D. G. Thermodynamic Properties of Synthetic Sapphire ( $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Standard Reference Material 720 and the Effect of Temperature - Scale Differences on Thermodynamic Properties. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 22, n. 6, p. 1441-1453, 1993.

ASSIS, M. M. M. et al. Influence of temperature and concentration on thermophysical properties of yellow mombin (*Spondias mombin*, L.). **European Food Research and Technology**, v. 223, n. 5, p. 585-593, 2006.

ASTM-E1269. **Standart test method for determining specific heat capacity by differentail scanning calorimetry**. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2005.

ASTM. **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials 1989.

ATCHLEY, A. A.; CRUM, L. A. **Acoustic cavitation and bubble dynamics**. New York: 1985.

BARNES, H.; HUTTON, J.; WALTERS, K. **An introduction to rheology**. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1989.

BEKE, B. **Principles of Comminution**. Budapeste: Publishing House of the Hungarian Academy of Science, 1964.

BENAZZI, T. et al. Pretreatment of sugarcane bagasse using supercritical carbon dioxide combined with ultrasound to improve the enzymatic hydrolysis. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 52, n. 4–5, p. 247-250, 2013.

BENEDITO, J. et al. Application of low intensity ultrasonics to cheese manufacturing processes. **Ultrasonics**, v. 40, n. 1–8, p. 19-23, 2002.

BENEDITO, J. et al. Composition assessment of raw meat mixtures using ultrasonics. **Meat Science**, v. 57, n. 4, p. 365-370, 2001.

BENEDITO, J. et al. Ultrasonic Assessment of Oil Quality during Frying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 16, p. 4531-4536, 2002.

BERLAN, J.; MASON, T. J. Dosimetry for power ultrasound and sonochemistry. In: MASON, T. J. (Ed.). **Advances in Sonochemistry**. Londres: JAI Press Inc, v.4, 1996. p.1-73.

BERMÚDEZ-AGUIRRE, D.; MOBBS, T.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. Ultrasound Applications in Food Processing. In: FENG, H.; BARBOSA-CANOVAS, G., *et al* (Ed.). **Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing**: Springer New York, 2011. cap. 3, p.65-105. (Food Engineering Series).

BHATTACHARYA, S. Yield Stress and Time-dependent Rheological Properties of Mango Pulp. **Journal of Food Science**, v. 64, n. 6, p. 1029-1033, 1999.

BINOD, P. et al. Short duration microwave assisted pretreatment enhances the enzymatic saccharification and fermentable sugar yield from sugarcane bagasse. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 109-116, 2012.

BOBICKI, E. R.; LIU, Q.; XU, Z. Effect of microwave pre-treatment on ultramafic nickel ore slurry rheology. **Minerals Engineering**, v. 61, n. 0, p. 97-104, 2014.

BOISTIER-MARQUIS, E.; LAGSIR-OULAHAL, N.; CALLARD, M. Applications des ultrasons de puissance en industries alimentaires. **Industries alimentaires et agricoles**, v. 116, n. 3, p. 23-31, 1999.

BONINI, C. et al. Polyurethanes and polyesters from lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, n. 3, p. 1451-1456, 2005.

BORISOV, Y. Y.; GYNKINA, N. **Acoustic drying**. New York: Plenum Press, 1973.

CAMARA, V. C.; LAUX, D. Moisture content in honey determination with a shear ultrasonic reflectometer. **Journal of Food Engineering**, v. 96, n. 1, p. 93-96, 2010.

CÁRCEL, J. A. et al. Influence of ultrasound intensity on mass transfer in apple immersed in a sucrose solution. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 2, p. 472-479, 2007.

CÁRCEL, J. A. C. **Influencia de los ultrasonidos de potencia en procesos de transferencia de materia**. 2003. 318 (PhD). Departamento de Tecnología de Alimentos, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.

CARLIN, B. **Ultrasonica**. Bilbao: Urmo, 1972.

CASTELL-PALOU, A. et al. Mathematical Modeling of Moisture Distribution and Kinetics in Cheese Drying. **Drying Technology**, v. 30, n. 11-12, p. 1247-1255, 2012.

CASTRO, A. M.; PEREIRA-JR, N. Production, properties and application of cellulases in the hydrolysis of agroindustrial residues. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 181-188, 2010.

CHANDRAPALA, J. et al. Ultrasonics in food processing – Food quality assurance and food safety. **Trends in Food Science & Technology**, v. 26, n. 2, p. 88-98, 2012.

CHANG, C.; POWELL, R. L. Effect of particle size distributions on the rheology of concentrated bimodal suspensions. **Journal of Rheology (1978-present)**, v. 38, n. 1, p. 85-98, 1994.

CHEN, L. et al. Rheological behavior and wall slip of concentrated coal water slurry in pipe flows. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 7, p. 1241-1248, 2009.

CHO, B. K.; IRUDAYARAJ, J. M. K. A Noncontact Ultrasound Approach for Mechanical Property Determination of Cheeses. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 7, p. 2243-2247, 2003.

COLLAZO, J. et al. Determination of the specific heat of biomass materials and the combustion energy of coke by DSC analysis. **Energy**, v. 45, p. 746-752, 2012.

CONTAMINE, R. F. et al. Power measurement in sonochemistry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 2, n. 1, p. S43-S47, 1995.

COUPLAND, J. N. Low intensity ultrasound. **Food Research International**, v. 37, n. 6, p. 537-543, 2004.

DE PAOLI, M.-A.; FURLAN, L. T. Sugar cane bagasse-lignin as photo-stabilizer for butadiene rubber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 11, n. 4, p. 327-337, 1985.

DUBOIS, M. et al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

DUMITRIU, S., Ed. **Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility**. New York: Marcel Dekker, p.1204, 2 ed. 2005.

ELANTHIKKAL, S. et al. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 852-859, 2010.

ELVIRA, L. et al. Eight-channel ultrasonic device for non-invasive quality evaluation in packed milk. **Ultrasonics**, v. 45, n. 1-4, p. 92-99, 2006.

ERIKSSON, T.; BÖRJESSON, J.; TJERNELD, F. Mechanism of surfactant effect in enzymatic hydrolysis of lignocellulose. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 31, n. 3, p. 353-364, 2002.

FANG, Z. et al. Production of glucose by hydrolysis of cellulose at 423 K in the presence of activated hydrotalcite nanoparticles. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 8017-8021, 2011.

FARRIS, R. J. Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data. **Transactions of The Society of Rheology (1957-1977)**, v. 12, n. 2, p. 281-301, 1968.

FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E. Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 7, p. 2259-2264, 2009.

FLAUZINO, R. D. et al. FLOW PROPERTIES AND TUBE FRICTION FACTOR OF MILK CREAM: INFLUENCE OF TEMPERATURE AND FAT CONTENT. **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, n. 5, p. 820-836, 2009.

GALLEGO-JUÁREZ, J. A. **Some applications of air-borne power ultrasound to food processing**. Ultrasound in Food Processing. POVEY, M. J. W. e MASON, T. J. Londres: Chapman & Hall: 127-143 p. 1999.

GAN, T. H.; PALLAV, P.; HUTCHINS, D. A. Non-contact ultrasonic quality measurements of food products. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 2, p. 239-247, 2006.

GAO, M. et al. Effect of SC-CO<sub>2</sub> pretreatment in increasing rice straw biomass conversion. **Biosystems Engineering**, v. 106, n. 4, p. 470-475, 2010.

GASPAR, Y. et al. The complex structures of arabinogalactan-proteins and the journey towards understanding function. In: CARPITA, N. C.; CAMPBELL, M., *et al* (Ed.). **Plant Cell Walls**: Springer Netherlands, 2001. cap. 10, p.161-176.

GÍRIO, F. M. et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775-4800, 2010.

GODOY, O. P. et al. **Tecnologia da produção. Amendoim: produção, pré-processamento e transformação agroindustrial**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia 1982.

HAGHIGHI MOOD, S. et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, n. 0, p. 77-93, 2013.

HARRIS, C. C. The application of size distribution equations to multi-event comminution processes. **Trans. Soc. Pet. Eng**, v. 241, p. 343-358, 1968.

HAYASHI, J. I. et al. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, v. 38, n. 13, p. 1873-1878, 2000.

HE, M.; WANG, Y.; FORSSBERG, E. Parameter studies on the rheology of limestone slurries. **International Journal of Mineral Processing**, v. 78, n. 2, p. 63-77, 2006.

HOLDSWORTH, S. D. Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products: a literature review. **Food and Bioproducts Processing: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part C**, v. 71, n. 3, p. 139-179, 1993.

HOSSEINI, S. A.; SHAH, N. Enzymatic hydrolysis of cellulose part II: Population balance modelling of hydrolysis by exoglucanase and universal kinetic model. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3830-3840, 2011a.

HOSSEINI, S. A.; SHAH, N. Modelling enzymatic hydrolysis of cellulose part I: Population balance modelling of hydrolysis by endoglucanase. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3841-3848, 2011b.

IBGE. **Indicadores IBGE - Estatística da Produção Agrícola** Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão: 79 p. 2014.

KIM, S.; DALE, B. E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 4, p. 361-375, 2004.

KIMURA, T. et al. Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 3, n. 3, p. S157-S161, 1996.

KOČIŠ, Š.; FIGURA, Z. **Ultrasonic measurements and technologies**. Londres: Chapman & Hall, 1996. ISBN 8088683092.

KRAUSE, D. et al. Ultrasonic characterization of aqueous solutions with varying sugar and ethanol content using multivariate regression methods. **Journal of Chemometrics**, v. 25, n. 4, p. 216-223, 2011.

KUTTRUFF, H. **Ultrasonics Fundamentals and Applications**. London: Elsevier Science Publishers Limited, 1991.

LEE, Y. Y.; IYER, P.; TORGET, R. W. Dilute-Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. In: TSAO, G. T.; BRAINARD, A. P., *et al* (Ed.). **Recent Progress in Bioconversion of Lignocellulosics**: Springer Berlin Heidelberg, v.65, 1999. cap. 5, p.93-115. (Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology).

LEIGHTON, T. G. The principles of cavitation. In: POVEY, M. J. W. e MASON, T. J. (Ed.). **Ultrasound in Food Processing**. Londres: Chapman & Hall, 1999. p.151-182.

LIANG, H. **Modelling of ultrasound assisted and osmotically induced diffusion in plant tissue**. 1993. (PhD). Purdue University, Lafayette, IN

LIAO, H. et al. Immobilized cellulase by polyvinyl alcohol/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticle to degrade microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 3, p. 600-604, 2010.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 74. Boca Raton: CRC, 1993.

LIN, D.-Q.; ZHONG, L.-N.; YAO, S.-J. Zeta potential as a diagnostic tool to evaluate the biomass electrostatic adhesion during ion-exchange expanded bed application. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 95, n. 1, p. 185-191, 2006.

LIN, H.-W. et al. The rheological behaviors of screen-printing pastes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 197, n. 1–3, p. 284-291, 2008.

MA, H. et al. Enhanced enzymatic saccharification of rice straw by microwave pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1279-1284, 2009.

MAGERRAMOV, M. A. et al. Effect of temperature, concentration, and pressure on the viscosity of pomegranate and pear juice concentrates. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 2, p. 476-489, 2007.

MARGULIS, M. A.; MAXIMENKO, N. A. The influence of ultrasound on oscillating reactions. Appendix: Measurement of ultrasound absorbed power (Calorimetric method). In: MASON, T. J. (Ed.). **Advances in Sonochemistry**. Londres: JAI Press Inc, v.2, 1991. p.253-291.

MASON, T. J. Power ultrasound in food processing. The way forward. In: POVEY, M. J. W. e MASON, T. J. (Ed.). **Ultrasound in Food Processing**. Londres: Chapman & Hall, 1999. p.105-126.



MASON, T. J.; CORDEMANS, E. D. Ultrasonic intensification of chemical processing and related operations: A review. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 74, n. A5, p. 511-516, 1996.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. **Applied sonochemistry**. Weinheim: Wiley-vch, 2002. ISBN 3527302050.

MASUKO, T. et al. Carbohydrate analysis by a phenol–sulfuric acid method in microplate format. **Analytical Biochemistry**, v. 339, n. 1, p. 69-72, 2005.

MCCLEMENTS, D. J.; GUNASEKARAN, S. Ultrasonic characterization of foods and drinks: Principles, methods, and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 1, p. 1-46, 1997.

MCMILLAN, J. D. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: HIMMEL, M. E.; BAKER, J. O., *et al* (Ed.). **Enzymatic conversion of biomass for fuels production**. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1994. p.292-324.

MEWIS, J.; MACOSCO, C. W. Suspension rheology. In: MACOSCO, C. W. (Ed.). **Rheology: principles, measurements and applications**. New York: VCH Publishers, 1993. p.425–474.

MILES, C. A.; SHORE, D.; LANGLEY, K. R. Attenuation of ultrasound in milks and creams. **Ultrasonics**, v. 28, n. 6, p. 394-400, 1990.

MILLER, G. L. Use of DNS reagent for the measurement of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 1, p. 426-428, 1959.

MOHOLKAR, V. S.; SABLE, S. P.; PANDIT, A. B. Mapping the cavitation intensity in an ultrasonic bath using the acoustic emission. **AIChE Journal**, v. 46, n. 4, p. 684-694, 2000.

MOSIER, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673-686, 2005.

MOSIER, N. S.; LADISCH, C. M.; LADISCH, M. R. Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 79, n. 6, p. 610-618, Sep 2002.

MOSIER, N. S. et al. Characterization of Dicarboxylic Acids for Cellulose Hydrolysis. **Biotechnology Progress**, v. 17, n. 3, p. 474-480, 2001.

MULET, A. et al. Low intensity ultrasonics in food technology. **Food Science and Technology International**, v. 5, n. 4, p. 285-297, 1999.

MULET, A. et al. Ultrasonic mass transfer enhancement in food processing. In: WELTI-CHANES, J.; VÉLEZ-RUIZ, J., *et al* (Ed.). **Transport Phenomena in Food Processing**. Boca Raton: CRC Press, 2003. p.265-277.

MURALIDHARA, H. S.; ENSMINGER, D.; PUTNAM, A. ACOUSTIC DEWATERING AND DRYING (LOW AND HIGH-FREQUENCY) - STATE-OF-THE-ART REVIEW. **Drying Technology**, v. 3, n. 4, p. 529-566, 1985.

NARAYAN, R. Polymers from agricultural coproducts. In: FISHMAN, M. L.; FRIEDMAN, R. B., *et al* (Ed.). Washington, DC: American Chemical Society, 1994. p.2-28.

NATARAJAN, V. P.; SUPPES, G. J. Rheological studies on a slurry biofuel to aid in evaluating its suitability as a fuel. **Fuel**, v. 76, n. 14-15, p. 1527-1535, 1997.

NGUYEN, T.-C. *et al*. In situ rheometry of concentrated cellulose fibre suspensions and relationships with enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 133, n. 0, p. 563-572, 2013.

OBAMA, P. *et al*. Combination of enzymatic hydrolysis and ethanol organosolv pretreatments: Effect on lignin structures, delignification yields and cellulose-to-glucose conversion. **Bioresource Technology**, v. 112, n. 0, p. 156-163, 2012.

PANDEY, A. **Handbook of plant-based biofuels**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.

POVEY, M. J. W. **Ultrasonic techniques for fluids characterization**. San Diego: Academic Press, 1997.

QIU, C. G.; RAO, M. A. Role of Pulp Content and Particle Size in Yield Stress of Apple Sauce. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1165-1170, 1988.

RAHMAN, M. S. **Handbook of Food Properties**. Boca Raton: CRC Press, 1995.

RAO, M. A. Rheological properties of fluid foods. In: RAO, M. A. e RIZVI, S. S. H. (Ed.). **Engineering Properties of Foods**. New York: Marcel Dekker Inc, 1986. p.1-47.

RASO, J. *et al*. Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 5, n. 4, p. 157-162, 1999.

RECUERO, M. **Ingeniería acústica**. Madrid: Paraninfo, 1995.

RIEDLBERGER, P.; WEUSTER-BOTZ, D. New miniature stirred-tank bioreactors for parallel study of enzymatic biomass hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 106, n. 0, p. 138-146, 2012.

SÁNCHEZ, Ó. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5270-5295, 2008.

SANTANA, R. D. C.; SATO, A. C. K.; CUNHA, R. L. D. Emulsions stabilized by heat-treated collagen fibers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 73-81, 2012.

SASMAL, S.; GOUD, V. V.; MOHANTY, K. Ultrasound Assisted Lime Pretreatment of Lignocellulosic Biomass toward Bioethanol Production. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 6, p. 3777-3784, 2012.

SATO, T. Rheology of suspensions. **Journal of coatings technology**, v. 67, p. 69-79, 1995.

SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SEKA, M. A.; VERSTRAETE, W. Test for assessing shear sensitivity of activated sludge flocs: a feasibility study. **Water Research**, v. 37, n. 14, p. 3327-3334, 2003.

SEPEHR, M. et al. Rheological properties of short fiber model suspensions. **Journal of Rheology (1978-present)**, v. 48, n. 5, p. 1023-1048, 2004.

SHARMA, S. K. et al. Effect of composition on the rheological properties of tomato thin pulp. **Food Research International**, v. 29, n. 2, p. 175-179, 1996.

SHENG, G. P.; YU, H. Q.; LI, X. Y. Stability of sludge flocs under shear conditions: Roles of extracellular polymeric substances (EPS). **Biotechnology and Bioengineering**, v. 93, n. 6, p. 1095-1102, 2006.

SILVA, G. G. D. et al. Effects of grinding processes on enzymatic degradation of wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 192-200, 2012.

SIVAKUMAR, M.; PANDIT, A. B. Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: optimization with power density. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 8, n. 3, p. 233-240, 2001.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2. East Lansing: Freeman Press, 1996. 418

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 3. Porto Alegre: Artmed, 2006.

TAVARES, D. T. et al. Rheological Properties of Frozen Concentrated Orange Juice (FCOJ) as a Function of Concentration and Subzero Temperatures. **International Journal of Food Properties**, v. 10, n. 4, p. 829-839, 2007.

TEIXEIRA, E. M. et al. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 595-606, 2010.

TELIS-ROMERO, J. et al. Rheological properties and fluid dynamics of coffee extract. **Journal of Food Process Engineering**, v. 24, n. 4, p. 217-230, 2007.

TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N.; YAMASHITA, F. Friction factors and rheological properties of orange juice. **Journal of Food Engineering**, v. 40, n. 1, p. 101-106, 1999.

TOMA, M. et al. A calorimetric study of energy conversion efficiency of a sonochemical reactor at 500 kHz for organic solvents. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 1, p. 197-208, 2011.

VAN SOEST, P. J. Development of a Comprehensive System of Feed Analyses and its Application to Forages. **Journal of Animal Science**, v. 26, p. 119-128, 1967.

VAN SOEST, P. J.; WINE, R. H. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents. **Journal of the Association Official of Analytical Chemists**, v. 50, p. 50-55, 1967.

VERCET, A. **Inactivación de enzimas termorresistentes y producción de radicales libres por manotermosonicación**. 1998. (PhD). Universidad de Zaragoza, Zaragoza.

VIAMAJALA, S. et al. Rheology of corn stover slurries at high solids concentrations – Effects of saccharification and particle size. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 925-934, 2009.

VILLA-VÉLEZ, H. A.; VÁQUIRO, H. A.; TELIS-ROMERO, J. The effect of power-ultrasound on the pretreatment of acidified aqueous solutions of banana flower-stalk: Structural, chemical and statistical analysis. **Industrial Crops and Products**, v. 66, n. 0, p. 52-61, 2015.

WANG, R. et al. The slurring properties of slurry fuels made of petroleum coke and petrochemical sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 104, n. 0, p. 57-66, 2012.

WERLE, L. B. et al. Ultrasound-assisted acid hydrolysis of palm leaves (*Roystonea oleracea*) for production of fermentable sugars. **Industrial Crops and Products**, v. 45, n. 0, p. 128-132, 2013.

WU, J.; LIN, L.; CHAU, F. Ultrasound-assisted extraction of ginseng saponins from ginseng roots and cultured ginseng cells. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 8, n. 4, p. 347-352, 2001.

YACHMENEV, V. et al. Acceleration of the Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover and Sugar Cane Bagasse Celluloses by Low Intensity Uniform Ultrasound. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 3, n. 1, p. 25-31, 2009.

ZHU, S. et al. Pretreatment by microwave/alkali of rice straw and its enzymic hydrolysis. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 9, p. 3082-3086, 2005.