



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de Guaratinguetá

Profa. Dra. Daniela Helena Pelegrine Guimarães

Fenômenos de Transporte Aplicados a Diferentes Processos Industriais

Guaratinguetá, SP
Mai de 2018



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de Guaratinguetá

Profa. Dra. Daniela Helena Pelegrine Guimarães

Fenômenos de Transporte Aplicados a Diferentes Processos Industriais

Texto apresentado para obtenção do título de
“Livre-Docente em Engenharia Térmica” na
disciplina Transferência de Calor, pela
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”

Guaratinguetá, SP
Maio de 2018

Guimarães, Daniela Helena
G963f Fenômenos de transporte aplicados a diferentes processos industriais /
Daniela Helena Guimarães. – Guaratinguetá, 2017
151 f. : il.
Bibliografia: f. 78-83; 109-112; 146-149

Tese (Livre-Docência) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2017.

1. Solubilidade. 2. Incrustações. 3. Reologia. I. Título

CDU 66.061.1(043)

Pâmella Benevides Gonçalves

Bibliotecária/CRB-8 9203

*Dedico este trabalho
ao meu marido Valdir
e aos meus filhos André e Livia*

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo;

À Fapesp pelo suporte financeiro propiciado durante esses 12 anos, concedendo verba para execução dos projetos de pesquisa e bolsa aos alunos;

Ao Professor Dr. Calros Alberto Gasparetto, grande amigo, por todo o apoio concedido, pelo crescimento pessoal e profissional proporcionados e pelos momentos de descontração;

À Universidade de Taubaté, por me fornecer as condições físicas necessárias à realização de grande parte do presente trabalho;

Às professoras Dra. Amanda Faria Querido e Dra. Gisele Letícia Alves pela parceria na realização da segunda parte deste trabalho, pelo coleguismo, solidariedade e confiança propiciados durante os 07 anos de trabalho na Unitau;

Aos ex-alunos do curso de Engenharia de Alimentos da Unitau, em especial Maria Thereza Moraes dos Santos Gomes Rosa, Marcel Alex Pereira e Júlia Garcia Carvalho, pela enorme ajuda na execução dos projetos de pesquisa desenvolvidos na universidade;

Aos meus superiores da Escola de Engenharia de Lorena, por fornecer as condições necessárias para a realização de mais esta etapa na carreira;

Ao Prof. Dr. Messias Borges Silva por me conceder espaço em seu laboratório, viabilizando a execução dos dois últimos projetos de pesquisa;

Aos professores Dr. Antônio Aarão Serra, Dr. Hélcio José Izário José Filho e Dra. Jayne Carlos de Souza Barboza, pela contribuição na execução da terceira parte do presente trabalho;

Às doutorandas da EEL/USP Carla Cristina Loures e Savienne MariaFiorentini Elerbrock Zorn pelas importantes contribuições no decorrer das diferentes etapas, durante a execução da terceira parte do presente trabalho;

Aos alunos da EEL/USP, Hassan Serrano Saade, Mateus dos Santos Cristianini, Pedro Henrique Gomes Vinhal, Ingrid Lima Costa, Wallyson Ribeiro dos Santos, Alexandre Ricardi e Victor Fernandes Marino, pelos cuidados e dedicação nas atividades referentes ao cultivo das microalgas;

Aos colegas de trabalho do Departamento de Engenharia Química da EEL/USP, em especial aos professores: Eduardo Rezende Triboni, Eliane Correa Pedrozo, Fábio Rodolfo Miguel Batista, Félix Monteiro Pereira, Gerônimo Virgínio Tagliaferro, João Paulo Alves Silva, Júlio César dos Santos (Debiq), Leandro Gonçalves de Aguiar, Liana Alvares

Rodrigues, Livia Chaguri e Carvalho, Livia Carneiro, Lucrécio Fábio dos Santos, Marivone Nunho Souza, Pedro Felipe Arce Castillo, Rita de Cássia Lacerda Brambilla Rodrigues (Debiq) e Simone de Fátima Medeiros. Muito obrigada por sempre torcerem a meu favor, por todo o apoio concedido e pela amizade, o que resultaram em uma verdadeira sensação de bem-estar no ambiente de trabalho;

Aos meus pais, Rino e Ema Dalva, pelo exemplo de vida, responsabilidade e, acima de tudo, caráter;

Ao Valdir, meu marido e melhor amigo, por todos esses anos de dedicação para comigo e, principalmente pelo enorme incentivo, sempre me fazendo querer aperfeiçoar profissionalmente;

Aos meus filhos André e Livia, por serem tão maravilhosos e por terem enchido minha vida de alegria e orgulho.

APRESENTAÇÃO

O presente trabalho apresenta uma análise crítica dos trabalhos desenvolvidos, sob a minha coordenação, após a conclusão do doutorado, em substituição à tradicional tese de Livre Docência. Optei pela apresentação deste texto em função de 03 projetos aprovados pela Fapesp, os quais vêm norteando a minha linha de pesquisa desde então. O presente texto será dividido em três partes, às quais correspondem a cada um dos projetos concluídos, individualmente.

Desta maneira, a Primeira Parte, intitulada “Efeito da temperatura e do pH na incrustação das proteínas do soro do leite durante a sua pasteurização” descreve o primeiro projeto de pesquisa por mim desenvolvido, tomando por base os resultados obtidos na minha tese de doutorado, aliados ao fato do Vale do Paraíba constituir uma bacia leiteira, e da Universidade de Taubaté ser considerada um centro emergente (visto que o curso de Engenharia de Alimentos estava na eminência de abrir a primeira turma). Na ocasião, um trocador de calor foi construído na planta piloto do departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté, de modo a verificar a influência da temperatura, pH e vazão mássica na taxa de incrustação das proteínas presentes no soro do leite durante o processo de pasteurização (projeto aprovado pela Fapesp, na modalidade Jovem Pesquisador, Processo N. 2004/10236-2), com relatório científico aprovado em setembro de 2007.

Em outubro de 2007 um novo projeto de pesquisa foi encabeçado, na modalidade de Apoio Regular à Pesquisa, com a colaboração das docentes Dra. Amanda Faria Querido e Dra. Gisele Letícia Alves (Departamento de Ciências Agrárias, Unitau). Desta vez, na intenção de engajar os 03 cursos de graduação oferecidos no Departamento de Ciências Agrárias da Unitau (Agronomia, Engenharia de Alimentos e Nutrição), foram elaboradas 08 diferentes formulações de um gel alimentício a partir do mirtilo *in natura*, com a finalidade de avaliar o efeito do armazenamento nas propriedades reológicas (dureza e adesividade) e na atividade de água das mesmas. O projeto foi submetido e, em fevereiro de 2008, aprovado pela Fapesp (Processo 2007/59144-4), sendo este concluído em janeiro de 2010 (relatório científico aprovado em abril de 2010). Este projeto, titulado “Geleia de mirtilo: correlação da textura e atividade de água com os parâmetros sensoriais” está descrito na Segunda Parte do presente trabalho.

Em meados de 2009, após iniciar as minhas atividades docentes na Unesp (campus de Guaratinguetá), iniciei um projeto de Pós-Doutorado na área de biocombustíveis sob

supervisão do Prof. Dr. Luiz Roberto Carrocci, cujos resultados despertaram-me grande interesse nessa linha de pesquisa, haja visto a crescente preocupação da sociedade com questões ambientais às quais influenciam nas decisões dos dirigentes de diversas empresas quanto às possibilidades de utilização das fontes energéticas.

Quando ingressei na EEL/USP, pude verificar que o Departamento de Engenharia Química (DEQUI) desenvolve, ao longo dos anos, uma série de trabalhos científica e tecnologicamente relevantes envolvendo a produção de biocombustíveis a partir de microalgas. Tais estudos englobam principalmente a “Otimização do processo de cultivo de microalga como fonte de matéria prima para a produção do biodiesel” e a “Construção de um biorreator tubular para crescimento da microalga *Chlorella sp* em meio de chorume”, onde está prevista a construção de um biorreator de alimentação contínua, sendo selecionado o sistema de alimentação mais conveniente, após análises físicas e químicas das correntes de alimentação. Numa linha de pesquisa desse tipo, o comportamento reológico ocupa posição de destaque, pois todos os materiais envolvidos no processo devem ser submetidos a todo tipo de operações unitárias como agitação, mistura, trocas de calor, movimentação por bombas especiais, separações e outras que podem advir da concepção e desenvolvimento de todo o processo. Deste modo, em janeiro de 2014, foi submetido terceiro projeto de financiamento a pesquisa, sob a minha coordenação (modalidade Apoio Regular à Pesquisa), titulado “Análise do comportamento reológico de suspensões de *Chlorella sp* ao longo das diversas etapas para a produção do biodiesel” (Processo Fapesp 2014/03244-0), sendo o mesmo aprovado em maio de 2014. O presente projeto corresponde à Terceira Parte do presente texto sistemático, o qual também antecipa alguns resultados de trabalhos ainda não publicados e as tendências dos futuros projetos, bem como os caminhos a serem trilhados.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Sistema utilizado para adequar a solução às condições de temperatura e pH	28
Figura 2 – Trocador de calor concêntrico de tubo duplo	30
Figura 3 – Cilindro infinitesimal para balanço de massa	31
Figura 4 – Distribuição de temperaturas em um trocador de calor de correntes paralelas ..	33
Figura 5 – Fluxograma do programa computacional	41
Figura 6 – Planta de pasteurização	47
Figura 7 – Trocador de calor tubular	47
Figura 8 – Tanque de pré-aquecimento: vistas frontal e superior	48
Figura 9 – Tanque de pré-aquecimento construído	48
Figura 10 – Seção de aquecimento do pasteurizador	49
Figura 11 – Tanque de recepção do leite cru – vista lateral	50
Figura 12 – Tanque com bomba (recepção do leite cru)	50
Figura 13 – Projeto do tanque com bomba (recepção do leite cru)	51
Figura 14 – Tanque de recepção do leite pasteurizado	51
Figura 15 – Efeito do pH na solubilidade das proteínas do soro de leite nas diversas temperaturas estudadas	56
Figura 16 – Efeito da temperatura na solubilidade das proteínas do soro de leite nos diversos pHs estudados	57
Figura 17 – Variação do diâmetro interno do tubo devido ao escoamento do leite a 70°C e escoamento laminar	60
Figura 18 – Variação do diâmetro interno do tubo devido ao escoamento do leite a 70°C e escoamento transiente	60
Figura 19 – Variação do diâmetro interno do tubo devido ao escoamento do leite a 70°C e escoamento turbulento	61
Figura 20 – Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β - lactoglobulina, em escoamento laminar e pH 4,0	62
Figura 21 – Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento transiente e pH 4,0	63
Figura 22 – Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento turbulento e pH 4,0	63

Figura 23 – Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento laminar e pH 5,0	64
Figura 24 – Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento transiente e pH 5,0	64
Figura 25 – Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento turbulento e pH 5,0	65
Figura 26 – Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento laminar e pH 6,0	65
Figura 27 – Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento transiente e pH 6,0	66
Figura 28 – Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento turbulento e pH 6,0	66
Figura 29 – Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento laminar e pH 6,8	67
Figura 30 – Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento transiente e pH 6,8	67
Figura 31 – Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento turbulento e pH 6,8	68
Figura 32 – Deposição proteica nas diferentes condições de temperatura e vazão mássica	72
Figura 33 – Desenho esquemático do cepário. B- Imagem dos frascos para manutenção da cepa. C- Imagem do cepário	123
Figura 34 – Desenho esquemático do fotobiorreator do tipo coluna de bolhas.....	124
Figura 35 – Sistema de fotobiorreatores: Laboratório de Engenharia de Microalgas.....	125
Figura 36 –Biomassa floculada e filtrada	127
Figura 37 – Viscosidade aparente da suspensão de <i>Chlorella sp</i> , nas diferentes condições de processo.....	130
Figura 38 – Reogramas da suspensão de <i>Chlorella sp</i> , nas diferentes condições de processo.....	131
Figura 39 – Reograma (experimento 1)	132
Figura 40 – Reograma (experimento 2)	132
Figura 41 – Reograma (experimento 3)	133
Figura 42 – Reograma (experimento 4)	133
Figura 43 – Reograma (experimento 5)	133

Figura 44 – Reograma (experimento 6)	133
Figura 45 – Reograma (experimento 7)	134
Figura 46 – Reograma (experimento 8)	134
Figura 47 – Correlações entre a viscosidade aparente e a viscosidade plástica de Casson com a porcentagem de óleo extraído	139
Figura 48 – Correlações entre os parâmetros reológicos de Casson com a porcentagem de óleo extraído.....	139
Figura 49 – Reograma da suspensão da microalga <i>Chlorella sp</i> nas condições ótimas	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores da regressão linear da equação 31	43
Tabela 2 – Dimensões dos tubo utilizados na simulação da incrustação	46
Tabela 3 – Análises físicas e químicas do isolado proteico do soro doce de leite	54
Tabela 4 – Valores da solubilidade proteica do soro de leite	55
Tabela 5 – Valores dos parâmetros da simulação da incrustação no pH 4,0	70
Tabela 6 – Valores dos parâmetros da simulação da incrustação no pH 5,0	70
Tabela 7 – Valores dos parâmetros da simulação da incrustação no pH 6,0	71
Tabela 8 – Valores dos parâmetros da simulação da incrustação no pH 6,8	71
Tabela 9 – Tempo do processamento, nas diferentes condições de processo	74
Tabela 10 – Formulação das geleias para posterior análise sensorial	94
Tabela 11 – Resultados da análise sensorial de geleia da variedade <i>Powder Blue</i>	97
Tabela 12 – Resultados da análise sensorial de geleia de mirtilo da variedade <i>Climax</i>	97
Tabela 13 – Médias dos resultados das Análises físico-químicas do mirtilo <i>in natura</i>	99
Tabela 14 – Rendimento das quatro formulações mais aceitas da geleia de mirtilo.....	99
Tabela 15 – Média e desvios padrão dos resultados das análises físico-químicas das geleias de mirtilo das variedades <i>Climax</i> e <i>Powder Blue</i> durante período de estocagem.....	100
Tabela 16 – Resultados da análise de textura das geleias de mirtilo <i>Clímax</i> e <i>Powder Blue</i>	102
Tabela 17 – Coeficientes de correlação entre parâmetros sensoriais e determinações químicas para as diferentes formulações de geleia de mirtilo	104
Tabela 18 – Coeficientes de correlação entre parâmetros sensoriais e propriedades reológicas para as diferentes formulações de geleia de mirtilo	105
Tabela 19 – Parâmetros de controle e níveis usados para seleção das variáveis significativas no cultivo da microalga <i>Chlorella sp.</i> , utilizando a matriz L8 de Taguchi.....	126
Tabela 20 – Matriz experimental segundo planejamento de Taguchi L8	126
Tabela 21 – Parâmetros reológicos da suspensão da microalga <i>Chlorella sp</i> (experimentos 1, 2, 3, 4, 6 e 7)	135
Tabela 22 – Parâmetros reológicos da suspensão da microalga <i>Chlorella sp</i> (exp. 5)	136
Tabela 23 – Parâmetros reológicos da suspensão da microalga <i>Chlorella sp</i> (exp. 8)	136

Tabela 24 – Rendimento em óleo para as condições ambientais da microalga	137
Tabela 25 – Variáveis para a análise da superfície de resposta	138
Tabela 26 – Valores dos coeficientes de Pearson e do Pvalue, resultantes da análise de superfície de resposta	138
Tabela 27 – Parâmetros reológicos da suspensão da microalga <i>Chlorella sp</i> quando cultivada nas condições correspondentes ao ponto ótimo	141

LISTA DE SÍMBOLOS

A_c	área da superfície limpa (eq. 12)	$[m^2]$
A_e	área externa da superfície de troca de calor (eq. 9)	$[m^2]$
A_i	área interna da superfície de troca de calor (eq. 9)	$[m^2]$
C_{pf}	calor específico do fluido frio (eq. 5)	$[J/kg^\circ C]$
C_{pq}	calor específico do fluido quente (eq. 5)	$[J/kg^\circ C]$
C'_{A0}	concentração local de saturação na interface líquido-sólido (eq. 2, 3, 4)	$[kmol/m^3]$
\bar{C}_A	concentração molar média da proteína na solução (eq. 3)	$[kmol/m^3]$
C.P.	concentração de proteína na amostra (eq. 1)	$[\%]$
dA	área de transferência de calor do sistema infinitesimal (eq. 5)	$[m^2]$
d_c	diâmetro do tubo limpo (eq. 12)	$[m]$
d_f	diâmetro do tubo com incrustação (eq. 12)	$[m]$
d_F	diâmetro da partícula (eq. 33)	$[cm]$
dq_z	calor transferido na área infinitesimal (eq. 5)	$[W/m^2]$
dT_q	diferença de temperatura do fluido quente (eq. 5)	$[^\circ C]$
dT_f	diferença de temperatura do fluido frio (eq. 5)	$[^\circ C]$
D_{AB}	difusividade binária (eq. 25)	$[m^2/s]$
D_H	diâmetro hidráulico da região anular	$[m]$
h_e	coeficiente de película do espaço anular entre os tubos (eq. 9)	$[W/m^2 \cdot ^\circ C]$
h_i	coeficiente de película interna da superfície de troca térmica (eq. 9)	$[W/m^2 \cdot ^\circ C]$
k	condutividade térmica do fluido (eq. 21, 22, 23)	$[W/m \cdot ^\circ C]$
k_f	condutividade térmica da incrustação (eq. 12)	$[W/m \cdot ^\circ C]$
k_m	condutividade térmica do material do trocador (eq. 9)	$[W/m \cdot ^\circ C]$
k_{xA}	coeficiente local de transferência de massa da proteína (eq. 3)	$[kmol/m^2 s]$
K_C	viscosidade plástica de Casson (Tabela 19)	$[cP]$
K_{0C}	tensão inicial de Casson (Tabela 19)	$[dyne/cm^2]$
K	índice de consistência (Tabela 19)	$[cP]$
L	comprimento do tubo (eq. 12)	$[m]$
M_A	massa molecular da proteína (eq. 2, 4)	$[kg/kmol]$
M_B	massa molecular do solvente (eq. 32)	$[k/kmol]$
n	índice de comportamento (Tabela 19)	adm
N_{AV}	Número de Avogrado (eq. 33)	adm
Nu	número de Nusselt (eq. 21, 22, 23)	adm
P	massa da amostra (eq. 1)	$[mg]$
Pr	número de Prandtl (eq. 21, 22, 23)	adm
P.S.	teor de proteínas solúveis presentes na amostra (eq. 1)	$[\%]$
r_e	raio externo da superfície de troca de calor (eq. 9)	$[m]$
r_i	raio interno da superfície de troca de calor (eq. 9)	$[m]$
R	Raio do tubo (eq. 3, 19)	$[m]$
R_d	resistência térmica da incrustação (eq. 11, 12)	$[m^2 \cdot ^\circ C/W]$
R_e	resistência da superfície externa do tubo (eq. 10)	$[m^2 \cdot ^\circ C/W]$
Re	adimensional de Reynolds (eq. 18, 21, 22, 23)	Adm
R_i	resistência térmica da superfície interna do tubo (eq. 10)	$[m^2 \cdot ^\circ C/W]$
R_m	resistência térmica do material do trocador (eq. 10)	$[m^2 \cdot ^\circ C/W]$
S	teor de sólidos totais (eq. 30, 31)	adm
t	tempo (eq. 2)	$[s]$
T_f	temperatura do fluido frio (eq. 6)	$[^\circ C]$
T_p	temperatura da superfície interna do cilindro interno (eq. 10)	$[^\circ C]$

T_q	temperatura do fluido quente (eq. 6)	[°C]
T_{pe}	temperatura da superfície externa do cilindro interno (eq. 10)	[°C]
U_c	coeficiente global de transferência de calor do tubo limpo (eq.11)	[W/m ² .°C]
U_d	coeficiente global de transferência de calor de projeto (eq.11)	[W/m ² .°C]
U	coeficiente global de transferência de calor (eq. 6)	[W/m ² .°C]
U^*	velocidade de fricção, na parede do tubo (eq. 14)	[m ² /s]
\bar{v}	velocidade média de escoamento (eq. 19)	[m/s]
V_A	volume molar das partículas absorvidas (eq. 32,33)	[cm ³ /gmol]
W_f	vazão mássica do fluido frio (eq. 3,5)	[kg/s]
W_q	vazão mássica do fluido quente (eq. 5)	[kg/s]
x_s	fração mássica de sólidos (eq. 28, 29)	adm
x_w	fração mássica de sólidos (eq. 29)	adm
z	coordenada de comprimento (eq. 1)	[m]

LETRAS GREGAS

μ_B	viscosidade do solvente (eq. 32)	[cP]
ϕ_B	fator de associação do solvente	adm
ρ_A	concentração proteica no fluido (eq. 34)	[kg/m ³]
ξ	densidade molar do sistema binário (eq. 36)	[kmol/m ³]
ξ_F	densidade molar do leite (eq. 3, 36)	[kmol/m ³]
ξ_P	densidade molar da β -Lactoglobulina (eq. 36)	[kmol/m ³]
τ_w	tensão de cisalhamento na parede do tubo (eq. 16)	[Pa]
ΔP	perda de carga na tubulação (eq. 16)	[Pa]
ψ	concentração proteica no sobrenadante (eq. 1)	[mg/mL]
ρ_{Ai}	concentração proteica mássica inicial (eq. 2)	[kg/m ³]
$\bar{\rho}$	massa específica do fluido (eq. 3, 19)	[kg/m ³]
$\bar{\rho}_A$	massa específica média da camada incrustada (eq. 4)	[kg/m ³]
ϕ_R	taxa de deposição da camada incrustada (eq. 13)	[kmol/s]
σ	tensão de cisalhamento (eq. 38)	[Pa]
$\dot{\gamma}$	taxa de deformação (eq. 38)	[s ⁻¹]
μ	viscosidade absoluta (eq. 38)	[Pa.s]
η_a	viscosidade aparente (eq. 39)	[Pa.s]
η	viscosidade Plástica (Tabela 19)	[cP]
τ_0	tensão inicial (Tabela 19)	[dyne/cm ²]

SUMÁRIO

1	PARTE I: EFEITO DA TEMPERATURA E PH NA INCRUSTAÇÃO DAS PROTEÍNAS DO SORO DO LEITE DURANTE A SUA PASTEURIZAÇÃO	17
	RESUMO	17
	ABSTRACT	18
1.1	INTRODUÇÃO	19
1.2	OBJETIVOS.....	21
1.2.1	Objetivo geral	21
1.2.2	Objetivos específicos	21
1.3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
1.3.1	Características do leite	22
1.3.2	Solubilidade proteica	23
1.3.3	Incrustação	24
1.4	MATERIAIS E METODOLOGIA	27
1.4.1	Caracterização do material	27
1.4.2	Determinação da solubilidade proteica	27
1.4.3	Modelo matemático	29
1.4.3.1	Perfil de concentração	29
1.4.3.2	Perfil de temperatura na direção axial	32
1.4.3.3	Taxa de remoção da camada incrustada	35
1.4.3.4	Velocidade média	37
1.4.3.5	Coefficiente de transferência convectiva de calor	38
1.4.3.6	Coefficiente de transferência de massa	39
1.4.4	Propriedades termo-físicas do leite	42
1.4.4.1	Condutividade térmica	42
1.4.4.2	Calor específico	42
1.4.4.3	Massa específica	42
1.4.4.4	Viscosidade	43
1.4.4.5	Coefficiente de difusão binária	43
1.4.5	Dados de entrada para a simulação	44
1.4.5.1	Massa molecular da proteína	44
1.4.5.2	Concentração molar proteica média do fluido	44
1.4.5.3	Densidade molar do sistema binário na entrada do tubo	45
1.4.5.4	Dados do trocador	45
1.4.6	Construção do pasteurizador	46
1.4.7	Medidas no pasteurizador	52
1.5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
1.5.1	Caracterização do produto	54
1.5.2	Medidas da solubilidade proteica	54
1.5.3	Gráficos da simulação	59
1.5.3.1	Variação do diâmetro do tubo	59
1.5.3.2	Variação do raio com o tempo na entrada do tubo	62
1.5.3.3	Valores dos coeficientes e do percentual de remoção	69
1.5.4	Medidas da deposição proteica no trocador de calor	72
1.6	CONCLUSÕES	75
1.7	RESULTADOS GERADOS COM A CONCLUSÃO DO PROJETO	76
1.7.1	Bolsas de iniciação científica vinculadas ao projeto	76
1.7.2	Publicações relacionadas com o projeto	76
	REFERÊNCIAS	78

2	PARTE II: GELEIA DE MIRTILO: CORRELAÇÃO DA TEXTURA E ATIVIDADE DE ÁGUA COM OS PARÂMETROS SENSORIAIS	84
	RESUMO.....	84
	ABSTRACT	85
2.1	INTRODUÇÃO	86
2.2	OBJETIVOS	88
2.2.1	Objetivo geral	88
2.2.2	Objetivos específicos	88
2.3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	89
2.3.1	A cultura do mirtilo	89
2.3.2	Geleia	90
2.3.3	Propriedades reológicas e de textura	91
2.4	MATERIAIS E METODOLOGIA	93
2.4.1	Processamento da geleia	93
2.4.2	Análises físicas e químicas	94
2.4.3	Análise do comportamento reológico	94
2.4.4	Análise sensorial	95
2.5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	97
2.5.1	Resultados da análise sensorial	97
2.5.2	Propriedades da fruta fresca e do produto	98
2.5.3	Propriedades reológicas dos produtos	102
2.5.4	Correlação entre os atributos sensoriais e as propriedades físico-químicas	104
2.6	CONCLUSÕES	106
2.7	RESULTADOS GERADOS COM A CONCLUSÃO DO PROJETO	107
2.7.1	Bolsas de iniciação científica vinculadas ao projeto	107
2.7.2	Publicações relacionadas com o projeto	107
	REFERÊNCIAS	108
3	PARTE III: ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES DE <i>CHLORELLA SP</i> AO LONGO DAS DIVERSAS ETAPAS PARA POSTERIOR PRODUÇÃO DE BIODIESEL	112
	RESUMO.....	112
	ABSTRACT	113
3.1	INTRODUÇÃO.....	114
3.2	OBJETIVOS	117
3.2.1	Objetivo geral	117
3.2.2	Objetivos específicos	117
3.3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	118
3.3.1	Microalgas como matéria prima para biocombustíveis	118
3.3.2	Reologia	119
3.3.3	Fatores que influenciam na reologia das suspensões	121
3.4	MATERIAIS E METODOLOGIA	123
3.4.1	Microorganismo e condições de cultivo	123
3.4.2	Cultivo em fotobiorreator do tipo coluna de bolhas	124
3.4.3	Determinações analíticas na biomassa	127
3.4.3.1	Determinação da biomassa por turbidimetria e contagem celular	127
3.4.3.2	Determinação de lipídios totais	127
3.4.3.3	Análises reológicas	128
3.4.3.4	Análise da correlação dos parâmetros reológicos com a porcentagem de óleo obtida.....	129

3.5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	130
3.5.1	Comportamento reológico da suspensão da microalga <i>Chlorella sp</i>	130
3.5.2	Análise da correlação dos parâmetros reológicos com a porcentagem de óleo obtida	137
3.5.3	Análise reológica da suspensão da microalga <i>Chlorella sp</i>. Cultivadas nas condições ótimas de cultivo	139
3.6	CONCLUSÕES	142
3.7	RESULTADOS GERADOS COM A CONCLUSÃO DO PROJETO	143
3.7.1	Bolsas de iniciação científica vinculadas ao projeto	143
3.7.2	Publicações relacionadas com o projeto	144
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
4	PARTE IV: PROJEÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	149

1 PARTE I: EFEITO DA TEMPERATURA E DO PH NA INCRUSTAÇÃO DAS PROTEÍNAS DO SORO DO LEITE DURANTE A SUA PASTEURIZAÇÃO

RESUMO

No presente trabalho, foi desenvolvido um algoritmo para descrever a cinética da incrustação das proteínas presentes no soro do leite, tendo como subsídio as curvas de solubilidade das mesmas. Tais curvas foram determinadas experimentalmente a temperaturas na faixa de 40-100°C, incluindo a dependência do pH, entre 4,0 e 7,0. O algoritmo foi desenvolvido para aplicação no interior de tubos cilíndricos permitindo um modelo matemático unidimensional. O sistema de equações foi resolvido pelo método de diferenças finitas com a aplicação do algoritmo na linguagem Delphi 6.0. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados dos ensaios experimentais realizados em um trocador de calor tubular construído na planta piloto do Departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté. Os resultados mostraram que a solubilidade proteica depende da temperatura e do pH; já a cinética de incrustação, além da temperatura e do pH do fluido, depende também da vazão mássica do mesmo. O tempo necessário para o decréscimo de 30% do raio interno do tubo foi menor para maiores valores de vazão e temperatura e em pH próximo do ponto isoelétrico das proteínas do soro do leite (5,0), visto que a solubilidade proteica é mínima nestas condições. A deposição das proteínas foi mais acentuada na região de entrada do tubo. De acordo com os resultados obtidos no pasteurizador construído, observou-se convergência dos mesmos com os resultados obtidos pela simulação, validando os modelos cinéticos propostos pelo algoritmo.

PALAVRAS CHAVE: Solubilidade, Incrustação, Proteínas, Soro de Leite, Trocadores de Calor.

ABSTRACT

In present work an algorithm was developed to describe fouling kinetics of whey proteins, based on these proteins solubility curves. Such curves were determined experimentally in the range of 40-100°C, including dependence with pH, among 4.0 to 7.0. The algorithm was developed for cylindrical tubes thus leading to a less complex one-dimensional mathematical model. The system of equations was solved by the finite differences method with an algorithm developed in Delphi 6.0 and the results obtained were compared with the results of the experimental tests carried out on a tubular heat exchanger, constructed in the pilot plant of the Agronomy Department, in Taubate University. Experimental results showed that protein solubility depends on the solution temperature and pH and the fouling kinetics was dependent on the fluid temperature and pH, as well as the mass flow rate. The time needed for 30% decrease on the internal radius was smaller for higher values of both temperature and flow rate, as well as near the isoelectric point of whey proteins (pH around 5.0), since protein solubility is minimal under these conditions. Protein deposition was more intense in the tube entrance. According to the experimental results obtained by the constructed pasteurizer, it was observed convergence with those obtained from the simulation, verifying, therefore, the validation of kinetic models proposed by the algorithm.

KEY-WORDS: Solubility, Fouling, Proteins, Whey, Heat Exchanger.

1.1 INTRODUÇÃO

A formação de incrustações nas superfícies nos trocadores de calor e evaporadores constitui um dos problemas de maior importância, tanto no projeto quanto na operação desses equipamentos, implicando no comprometimento do desempenho térmico, na sobrecarga de bombas, no desligamento periódico para limpeza e até mesmo na substituição dos mesmos (Siqueira & Gutierrez, 2015).

O fenômeno de incrustação é mais crítico na indústria alimentícia do que nas outras indústrias. Na indústria petroquímica, por exemplo, a limpeza dos equipamentos é feita, em muitos casos, anualmente enquanto que na indústria alimentícia se torna necessário a limpeza diária. Ainda que numerosos métodos, tanto mecânicos quanto químicos, tenham sido desenvolvidos para reduzir o impacto prejudicial da formação de tais depósitos nas superfícies de troca térmica, praticamente todas as indústrias alimentícias ainda sofrem com os problemas causados pela incrustação (Goode et al., 2013).

Os métodos mecânicos, como por exemplo, o uso de tubos, escovas de arame e esponjas circulantes são limitados para os casos de trocadores de calor tubulares e requer mudanças no *layout* do equipamento e na sua manutenção. Aditivos químicos geralmente oferecem eficientes mecanismos anti-incrustantes, porém podem gerar problemas na qualidade do produto e no meio ambiente. A utilização de tratamentos magnético, elétrico, radioativos ou catalíticos para a redução da camada incrustada não tem gerado resultados satisfatórios, além de requerer um consumo extra de energia, o equivalente ao efeito da incrustação (Ostrov et al., 2016). Daí pode-se concluir que o problema da incrustação não pode ser totalmente eliminado, mas é de grande interesse das indústrias a criação de estratégias que ajudam a evitar, reduzir, ou mesmo prever a sua ocorrência.

Existe uma ligação direta entre incrustação e desnaturação das proteínas quando os fluidos derivados do leite são processados em equipamentos de troca térmica, onde as proteínas do soro se desdobram de uma maneira irreversível, expondo os grupos hidrofóbicos livres até que se tornem insolúveis e formem agregados (Hinkova et al., 2012).

De acordo com o exposto nos parágrafos anteriores, pode-se concluir a viabilidade da análise da incrustação das proteínas de origem animal, através da perda de solubilidade das mesmas quando submetidas a diferentes condições de temperatura e pH.

Atualmente a indústria alimentícia tem procurado condições que visam à diminuição de pelo menos parte dos depósitos incrustantes nas superfícies dos trocadores de calor e dos

evaporadores, assim como maneiras que preveem a sua deposição, possibilitando o controle e automação dos trocadores de calor. Alguns resultados de pesquisas realizadas nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Alimentos da UNICAMP indicaram que, com um adequado controle de temperatura e pH da solução proteica, um menor número das moléculas se agregarão, diminuindo o grau de insolubilidade e, conseqüentemente, a deposição destas (Pelegriane, 2003).

Para o projeto de equipamentos de troca térmica, somente a economia gerada devido à diminuição da perda de carga, através da diminuição da deposição proteica em suas paredes, já é motivo suficiente para incentivar o desenvolvimento de um modelo analítico-experimental que permite que, a partir do conhecimento de resultados da solubilidade proteica a determinadas condições de temperatura e pH, tornasse possível a obtenção de um modelo matemático para prever a incrustação proteica em pasteurizadores e evaporadores, principalmente no processamento dos produtos derivados do leite.

Em uma fase anterior de pesquisa iniciou-se a validação do modelo para uma faixa de temperatura entre 40 a 60°C, utilizada para prever a ocorrência da incrustação das proteínas do leite, para valores de pHs na faixa entre 3,5-7,8. Com a metodologia utilizada, foi possível verificar que tanto a temperatura quanto o pH influenciaram na solubilidade proteica, havendo evidências da interação entre essas duas propriedades, sendo a proteína menos solúvel no seu ponto isoelétrico, para qualquer valor de temperatura. Na neutralidade (pH = 6,8) verificou-se que a solubilidade diminuiu com a temperatura, o que indica que ocorreu desnaturação proteica, já que quando a proteína está em seu estado nativo, a sua solubilidade tende a aumentar com a temperatura (Pelegriane, 2003).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo principal do presente trabalho foi calcular a incrustação das proteínas de origem animal em equipamentos de troca térmica. Este cálculo foi feito analiticamente através do desenvolvimento de um algoritmo, onde foram introduzidas as equações de transferência de calor e massa.

1.2.2 Objetivos específicos

Para operar a solução das equações introduzidas no algoritmo, tornou-se necessário proceder com a determinação das curvas de solubilidade das proteínas a diferentes condições de temperatura e pH. Dessa maneira tornou-se possível definir modelos de solubilidade, que foram úteis para se determinar o mecanismo da incrustação das proteínas estudadas.

Os resultados obtidos foram comparados com os resultados dos ensaios experimentais realizados em um trocador de calor tubular construído na planta piloto do Departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté, onde o leite escoou a 70, 80 e 90°C, em pH neutro e em diferentes vazões mássicas. Desta maneira, para cada condição de temperatura e vazão mássica, a taxa de incrustação resultante no algoritmo foi comparada com os resultados experimentais realizados no trocador de calor tubular construído.

1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.3.1 Características do leite

O leite é uma mistura complexa, constituído por uma emulsão composta por gordura e uma dispersão coloidal de proteínas, juntamente com a lactose em solução. Tais constituintes são complementados por minerais (principalmente o cálcio e o fósforo), vitaminas, enzimas e certos compostos orgânicos. A cor opaca característica do leite é devido, principalmente, à dispersão das proteínas e aos sais de cálcio (Kon, 1972; Magalhães & Campos, 2006).

Sob condições naturais, ou seja, quando o leite passa diretamente da mãe aos descendentes, o problema de perecibilidade não surge. Por outro lado, quando utilizado para comercialização, o leite é bastante perecível, ou seja, seu estado líquido e sua composição nutritiva o tornam propenso à danificação por micro-organismos, tanto aqueles originalmente nele presentes quanto os introduzidos na manipulação do produto. Além disso, o leite originalmente pode conter micro-organismos que são prejudiciais ao homem, ou mesmo adquirir germes nocivos durante a sua manipulação (Martins et al., 2007; Pereira & Vicente, 2010; Gomes & Pelegrine, 2012).

Essa rápida decomposição do leite *in natura* levou os pesquisadores ao desenvolvimento dos meios de preservação dos seus nutrientes, para que fossem encontradas várias maneiras de manter o produto microbiológica e fisicamente seguro e estável. Dentre elas, a pasteurização ocupa posição de destaque, sendo considerada não apenas um procedimento de conservação interessante para o comércio, mas também de higienização, capaz de garantir a segurança dos consumidores contra o contágio de doenças transmitidas pelo leite contaminado, além de alterar o mínimo possível a estrutura física do leite, seu equilíbrio químico e suas vitaminas (Veissere, 1972; Brasil, 2003; Lewis & Deeth, 2009).

Por outro lado, o leite é uma mistura termicamente instável e, conseqüentemente, durante o processo de pasteurização e esterilização numerosas reações podem ocorrer dependendo da temperatura e do tempo de aplicação do calor, levando à formação de depósitos incrustantes sobre a superfície de troca térmica (Van Boekel & Walstra, 1995; Changani et al, 1997; Pelegrine, 2003; Boxler et al., 2014). Na pasteurização do leite, os depósitos encontrados são constituídos principalmente por proteínas desnaturadas e sais minerais. Como exemplo pode-se citar as proteínas do soro do leite bovino que, devido às estruturas secundárias e terciárias bastante desenvolvidas, são bastante susceptíveis à

desnaturação se o leite for aquecido além de certa temperatura (Pelegrine & Gasparetto, 2006; Pelegrine & Gomes, 2012; Leidens, 2013).

Ainda que a desnaturação proteica possa ser induzida por uma variedade de agentes, a desnaturação térmica é a de maior significância, do ponto de vista industrial. Uma das consequências mais importantes da desnaturação proteica do leite é a perda da solubilidade das suas proteínas desnaturadas, já que o desdobramento térmico das proteínas globulares tende a aumentar as interações intermoleculares, levando à perda de solubilidade. Consequentemente, essa perda de solubilidade proteica pode ser utilizada para calcular a extensão com que a proteína foi desnaturada (Jelen & Ratray, 1995).

O fenômeno de incrustação em trocadores de calor pelo leite tem sido estudado por diversos autores, e o resultado mais importante desses estudos foi a grande participação das proteínas do soro, especialmente da β -lactoglobulina, no processo. A presença da caseína nos depósitos incrustantes presentes nas paredes dos pasteurizadores é de menor importância e pode ser consequência de interações com a β -lactoglobulina. Entretanto, a fração de caseína nos depósitos aumenta a temperaturas acima de 100°C (Visser & Jeunink, 1997).

1.3.2 Solubilidade proteica

A solubilidade proteica é difícil de ser definida, já que as proteínas em meio aquoso podem formar uma solução verdadeira, uma solução coloidal ou uma suspensão estável de partículas insolúveis (Borderías & Monteiro, 1988). Termodinamicamente, a solubilidade proteica é a concentração de proteína no solvente em um sistema simples ou de duas fases (solução de proteína em fases líquido-líquido ou em fases líquido-sólido) em estado de equilíbrio (Vojdani, 1996). Matematicamente, o grau de solubilidade de uma proteína é a quantidade de proteína presente na fase líquida em relação à quantidade total de proteína nas fases líquido e sólida em equilíbrio. A solubilidade proteica também pode ser definida como sendo um parâmetro operacional determinado pela retenção de proteína no sobrenadante após centrifugação da solução por determinado período de tempo e sob determinada força centrífuga (Morrissey et al., 1982).

A importância primária da solubilidade proteica está no fato de que esta influencia muitas outras propriedades funcionais, tais como a gelatinização, emulsificação e formação de espuma. Ou seja, o fator primordial para que as proteínas exibam características gelatinizantes, espumantes e emulsificantes é que tais proteínas sejam solúveis (Nakai &

Chan, 1985; Cândido, 1998). A solubilidade da proteína em um sistema de multicomponentes é de grande importância na escolha de métodos para a produção de isolados proteicos, fracionamento de proteínas e purificação.

A literatura científica relata como os principais fatores responsáveis pela solubilidade proteica o pH e a temperatura da solução. O pH afeta a natureza e a distribuição de cargas de uma proteína. Em geral, as proteínas são mais solúveis em pHs baixos (ácidos) ou elevados (alcalinos) por causa do excesso de cargas do mesmo sinal, produzindo repulsão entre as moléculas e, conseqüentemente, contribuindo para sua maior solubilidade. Quando uma solução proteica está no seu ponto isoelétrico, ou seja, quando a proteína num sistema aquoso apresenta carga líquida nula, as interações proteína-proteína aumentam, pois as forças eletrostáticas moleculares estão num mínimo; conseqüentemente, menos água interage com as moléculas de proteína, condição favorável para que as moléculas de proteína se aproximem, agreguem e precipitem. Ou seja, quanto mais próximo for o pH de uma solução proteica do seu ponto isoelétrico (pI), mais baixa será a solubilidade da mesma (Kakalis & Regenstein, 1986; Wit, 1989; Pelegrine & Gasparetto, 2003; Gomes & Pelegrine, 2012). Como as proteínas em pH diferente do ponto isoelétrico apresentam cargas (positivas ou negativas), as moléculas de água reagem com essas cargas, aumentando a solubilidade proteica (Pelegrine & Gasparetto, 2005; Pelegrine & Gomes, 2012). Para um grande número de proteínas, o pI situa-se em valores de pHs entre 3,5 e 6,5 (Wong et al., 1996; Mann & Malik, 1996).

A temperatura é outro fator que influencia bastante na solubilidade proteica, já que quando esta aumenta suficientemente por um determinado período de tempo, a proteína é desnaturada devido à exposição dos grupos sulfidrila (SH⁻), inicialmente no interior das moléculas proteicas (Sood et al., 1976; Mine, 1996; Kim, 1998; Langendorff et al., 1999). As caseínas não são significativamente afetadas por severos aquecimentos, enquanto as proteínas do soro do leite são relativamente termolábeis, desnaturando-se completamente a 90°C por 10 minutos. A ordem decrescente da susceptibilidade das proteínas do soro do leite de vaca à desnaturação térmica é: imunoglobulinas > albumina do soro bovino > β-lactoglobulina > α-lactoalbumina (Mutilangi & Kilara, 1985).

1.3.3 Incrustação

Quando alimentos fluidos são aquecidos, a deposição de materiais termicamente instáveis na superfície dos trocadores de calor é de grande importância prática. Este fenômeno

é denominado incrustação, caracterizado pela diminuição do desempenho térmico e hidráulico do equipamento, ao diminuir a transferência de calor e aumentar a queda de pressão do mesmo (Reitzer, 1964; Ling & Lund, 1978; Calvo & Rafael, 1995; Steinhagen & Zhao, 1997; Pertemier et al., 2002; Fickak et al., 2011). Em outras palavras, a incrustação, relacionada à transferência de calor, é qualquer tipo de depósito indesejável em superfícies de equipamentos de troca térmica, que aumenta a resistência à transmissão de calor (Kakaç et al., 2012).

O problema da incrustação manifesta-se economicamente através da perda de eficiência do trocador de calor, do aumento do tempo e dos materiais requeridos para limpeza da superfície incrustada, das perdas de produto e de seus nutrientes (tais como proteínas e minerais) na camada incrustada (Petermeier et al., 2002). A incrustação também reduz a disponibilidade do equipamento processador (Grant et al., 1997). Tais problemas são mais acentuados quando os fluidos são expostos a uma operação unitária envolvendo aquecimento. Como as operações unitárias envolvendo aquecimento são frequentemente usadas na indústria leiteira, as investigações do processo de incrustação nos sistemas alimentícios são focalizadas no fenômeno de incrustação de trocadores de calor pelo leite integral e seus derivados.

Como citado anteriormente, na indústria alimentícia, a limpeza dos equipamentos de troca térmica, devido às incrustações, é feita constantemente, o que implica num incremento dos custos de operação devido à redução do tempo operacional. Nos Estados Unidos, há duas décadas, os custos decorrentes do efeito da incrustação do leite em pasteurizador atingiram cerca de 140 milhões de dólares ao ano (Georgiadis et al., 1998). Na Europa, os custos adicionais na indústria de laticínios, devido à incrustação em trocadores de calor atingiram 260 milhões de euros por ano na última década (Petermier et al., 2002). Concomitantemente, na Holanda, o custo anual devido a problemas de incrustação é de aproximadamente 40 milhões de dólares (Grijnspeerd et al., 2003).

O fenômeno da incrustação tem sido reconhecido como um problema quase que universal, tanto no projeto quanto na operação dos equipamentos, afetando-os de duas maneiras distintas. Na primeira, a camada incrustante possui baixa condutividade térmica, aumentando a resistência à transferência de calor e reduzindo a eficácia dos trocadores de calor; na segunda, conforme ocorre a deposição do material incrustante, a área transversal do trocador de calor é reduzida, causando um aumento na perda de carga ao longo do aparelho (Bouvier et al., 2014). Além da redução na eficiência da produtividade e qualidade do equipamento, o material aderido às paredes causa riscos na sua segurança, devido à possível corrosão na superfície metálica decorrente da adesão de microorganismos extremamente

difíceis de serem removidos (Murray & Deshares, 2000; Lehner et al., 2005). Daí a importância de um estudo detalhado sobre o fenômeno da incrustação de proteínas de origem animal na superfície dos evaporadores e trocadores de calor, principalmente aqueles de aço inoxidável.

Os mecanismos de incrustação descritos por Paterson & Fryer (1988) e Belmar et al (1993) servem de modelo para descrever o fenômeno de incrustação de qualquer produto de origem animal. Esses autores afirmam que, no caso do leite, a incrustação resulta da deposição da proteína, à qual foi previamente desnaturada e agregada nas regiões mais quentes da superfície de troca térmica. Proteínas são desnaturadas pelo efeito da temperatura nas ligações não-covalentes envolvidas na estabilização das estruturas secundária e terciária, como por exemplo as ligações hidrofóbicas, eletrostáticas e de hidrogênio. Quando as estruturas secundária e terciária de uma proteína são desdobradas, os grupos hidrofóbicos interagem, reduzindo as ligações proteína-água. Tais interações hidrofóbicas provocam agregações, seguidas de coagulação e precipitação. Em outras palavras, a desnaturação torna a proteína menos solúvel quando comparada à sua forma nativa, levando à agregação, que é praticamente irreversível mesmo depois de cessado o aquecimento. Isso favorece a incrustação ou mesmo sua deposição mecânica, que é comumente tratada também como uma forma de incrustação. Essa deposição é uma ocorrência constante nos trocadores a placas, onde as passagens são estreitas e a consequência é a parada para limpeza, pois um aumento na pressão de recalque não é admissível nesses equipamentos.

Das observações anteriores pode-se concluir a viabilidade em se analisar o fenômeno de incrustação das proteínas de origem animal através da solubilidade das mesmas quando expostas a elevadas temperaturas.

1.4 MATERIAIS E METODOLOGIA

1.4.1. Caracterização do material

Este trabalho foi desenvolvido no Departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté, nas dependências dos laboratórios de Tecnologia de Alimentos, de Solos e de Apicultura. Para a determinação do teor de proteínas solúveis presentes no soro do leite bovino foi adquirido um concentrado proteico obtido a partir do soro doce de leite de vaca (ALACENTM895), junto à New Zeland Indústria e Comércio de Produtos Lácteos Ltda, ao qual passou primeiramente por uma determinação físico-química constando das seguintes análises:

1. Umidade (A.O.A.C., 1980 - Method 16192);
2. Cinzas (A.O.A.C., 1980 – Method 16196);
3. Lipídios Totais (Bligh & Dyer, 1959);
4. Proteínas (A.O.A.C., 1980 – Method 38012).

1.4.2. Determinação da solubilidade proteica

A determinação da solubilidade proteica seguiu a metodologia proposta por Morr *et al* (1985) onde, cerca de 1 g de amostra foi pesada em balança analítica, dentro de um béquer de 100 ml e, a essa amostra misturou-se pequena quantidade de NaCl 0,1 M até a obtenção de uma pasta homogênea. A seguir, adicionou-se mais NaCl 0,1 M até o volume do béquer completar 80 ml. Em seguida, a mistura foi transferida para o banho termostático, através do qual a temperatura foi mantida a certo valor, de acordo com o interesse de cada experimento. O pH de cada amostra foi ajustado ao valor de interesse e nele mantido através da adição de soluções de NaOH 0,1N ou HCl 0,1N, se necessário, após a leitura em equipamento medidor de pH. O diagrama esquemático desse procedimento está ilustrado na figura a seguir.

Figura 1 - Sistema utilizado para adequar a solução às condições de temperatura e pH.



Fonte: Autora.

Após agitação da amostra, durante 1 hora, a dispersão foi transferida para um balão volumétrico de 100 ml, onde o volume foi completado com NaCl 0,1M. Em seguida procedeu-se a centrifugação da solução em centrífuga refrigerada (marca Hanil, modelo Mega 17R) a 15000 rpm por 30 minutos a 4°C, onde o sobrenadante foi filtrado em papel Whatman n°2. A seguir, foram tomadas alíquotas de 5 ml para a determinação do conteúdo de proteínas solúveis nelas presente, através da metodologia proposta por Kjeldahl (A.O.A.C., 1980, method 38012).

A porcentagem de proteína solúvel foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$P.S. = \frac{[\psi \cdot 50]}{[P \cdot CP/100]} \cdot 100 \quad (1)$$

onde:

P.S. = teor de proteínas solúveis presentes na amostra;

ψ = concentração proteica no sobrenadante;

P = massa da amostra;

C.P.= concentração de proteína na amostra.

O resultado da porcentagem de proteína solúvel obtido da equação (1) foi convertido para concentração de saturação líquido-sólido da seguinte maneira:

$$C_{A0}^* = \frac{\rho_{Ai} \cdot PS}{100 \cdot M_A} \quad (2)$$

onde:

C_{A0}^* = concentração local de saturação na interface líquido-sólido;

ρ_{Ai} = concentração proteica mássica inicial;

PS = teor de proteínas solúveis;

M_A = massa molecular da proteína.

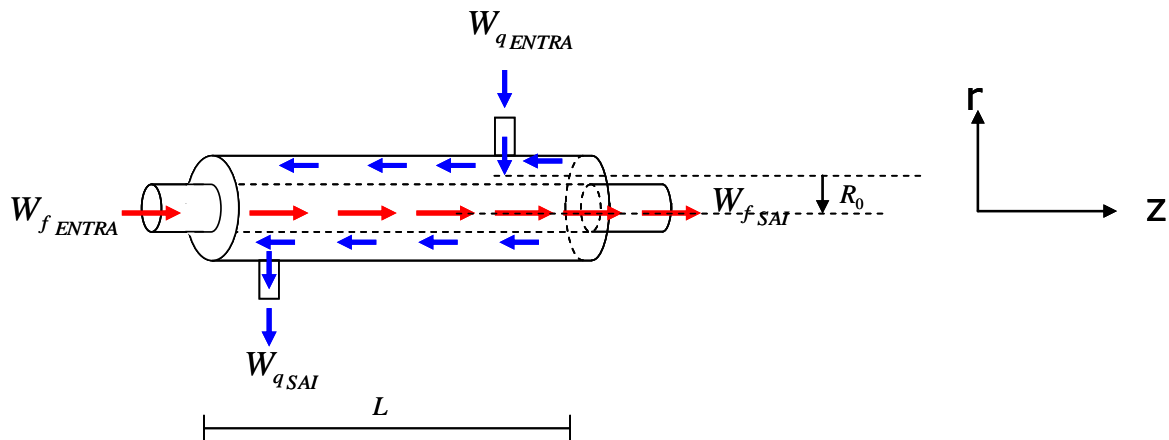
Cada experimento foi realizado em triplicata, sendo o teor de proteínas solúveis resultante a média aritmética dos valores das três repetições. Os valores da concentração local de saturação da β -lactoglobulina foram determinados através da construção das curvas de solubilidade do concentrado proteico do soro de leite em pó (WPC).

1.4.3. Modelo matemático

1.4.3.1 Perfil de concentração

Seja o trocador de calor, mostrado na Figura 2, constituído por um tubo de raio interno R_0 e comprimento L, e outro tubo concêntrico. No tubo interno escoia o fluido frio (leite) à uma vazão mássica W_f e temperatura inicial T_{f0} . Na região anular escoia água (fluido quente), em corrente paralela com o fluido frio, à uma vazão mássica W_q e temperatura inicial T_{q0} .

Figura 2 - Trocador de calor concêntrico de tubo duplo.



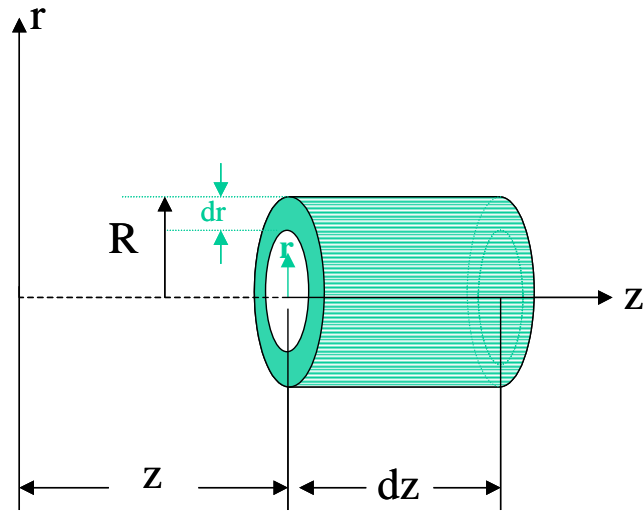
Fonte: Autora.

O trocador de calor de correntes paralelas foi escolhido para maior facilidade na elaboração do algoritmo e para uma melhor visualização do perfil de temperatura pois, neste caso, a temperatura final do fluido mais frio nunca alcançará a temperatura de descarga do fluido mais quente, ao passo que, para o trocador de correntes opostas, a temperatura final do fluido frio pode exceder a temperatura de descarga do fluido mais quente. Para o desenvolvimento do modelo matemático, as seguintes hipóteses foram consideradas:

- (a) o fluido é um sistema binário de proteína (espécie A) em leite (espécie B), onde apenas a espécie A tem afinidade à incrustação;
- (b) a deposição é um processo que ocorre a baixas taxas de transferência de massa;
- (c) não há produção da espécie A no processo;
- (d) os fluidos frio e quente entram no tubo à vazões mássicas W_f e W_q , respectivamente, e são consideradas constantes ao longo de todo o tubo (regime permanente);
- (e) o escoamento é incompressível;

Utilizando as coordenadas cilíndricas como descrito na Figura 2, define-se a coordenada da interface líquido-sólido R onde $R=f(Z,t)$. Foi desenvolvido por Sandu & Lund (1982) um procedimento numérico para a resolução das equações diferenciais, relacionando o balanço de massa com o tempo à uma posição Z do tubo. Em um dado tempo ($t=cte$), o balanço de massa para um cilindro infinitesimal de comprimento dZ (Figura 3) pode ser escrito, quando o decréscimo da concentração de A na solução é resultado do transporte de massa ao longo da superfície do cilindro. O cilindro elementar está localizado a uma distância Z e tem um raio R , função de Z .

Figura 3 - Cilindro infinitesimal para balanço de massa.



Fonte: Autora.

Assim:

$$d\bar{C}_A = \frac{2\pi}{W_f \xi} [\bar{\rho} \cdot k_{xA} (\bar{C}_A - C_{A0})] R dz \quad (3)$$

onde:

W_f = vazão mássica do fluido frio;

\bar{C}_A = concentração molar média da proteína na solução;

C_{A0} = concentração proteica de saturação na interface sólido-líquido;

ξ = densidade molar do sistema binário;

$\bar{\rho}$ = massa específica média da solução;

R = raio do tubo;

k_{xA} = coeficiente local de transferência de massa da proteína.

A única condição de contorno necessária é: em $z=0 \rightarrow \bar{C}_A = C_{A0}$.

Para Z constante, um balanço de massa local da espécie A num cilindro infinitesimal de comprimento dZ pode ser escrito quando sua espessura dR é resultante do transporte de massa num intervalo dt (Figura 3). Desta maneira:

$$-dR = \frac{M_A}{\xi \cdot \rho_A} k_{xA} (\bar{C}_A - C_{A0}) \quad (4)$$

onde:

M_A = massa molecular da proteína [Kg/Kmol];

$\bar{\rho}_A$ = massa específica média da camada incrustada [Kg/m³].

O sinal negativo do primeiro termo da equação (4) significa que dR representa um decréscimo da coordenada da interface líquido-sólido R , para um intervalo de tempo dt . A massa específica média da camada incrustada foi considerada constante, cujo valor foi adquirido de acordo com os experimentos de Sarkar et al. (1987) que, analisando o fenômeno de incrustação em uma superfície cilíndrica aquecida quando o leite escoava no seu interior, obtiveram um valor médio para tal massa específica de 1.388,9 kg/m³. A condição de contorno necessária para resolver a equação (3) é: em $t = 0 \rightarrow R = R_0$

A equação (3) fornece uma relação de R com o tempo t . Para integrá-la é preciso conhecer as relações que descrevem os parâmetros que são função de R : C_{A0} e k_{xA} .

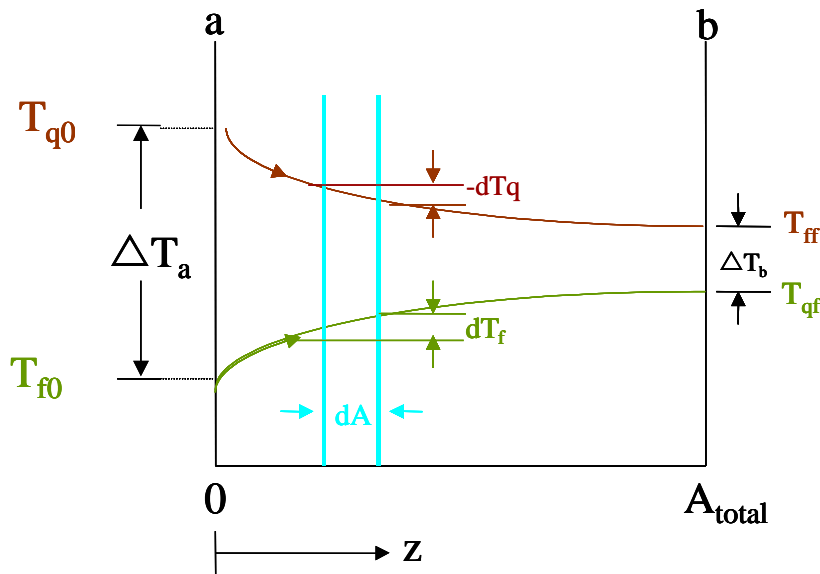
Como C_{A0} é função da temperatura da interface (T_0), esta foi determinada experimentalmente. Assim: $C_{A0} = f(T_0)$.

O valor de C_{A0} para cada caso foi determinado de acordo com as curvas de solubilidade obtidas, conforme descrito no item anterior. Ainda que qualquer tipo de incrustação consista de uma série de passos envolvendo reações e transferência de massa e que tal fenômeno ocorra como resultado de uma reação química, o processo que comanda o fenômeno de incrustação é o de transferência de massa do depósito incrustante à superfície do trocador de calor (Belmar & Fryer, 1993). Isto justifica a aplicabilidade das equações (3) e (4) no algoritmo da incrustação proteica.

1.4.3.2 Perfil de temperatura na direção axial

As temperaturas dos fluidos em um trocador de calor geralmente não são constantes e variam de ponto a ponto, à medida que o calor é transferido do fluido quente para o frio. Mesmo para uma resistência térmica constante, a razão de escoamento de calor varia ao longo do caminho de troca, porque o seu valor depende da diferença de temperatura entre os fluidos quente e frio, na seção considerada. O trocador de calor em questão trata-se de um trocador do tipo tubo duplo concêntrico de correntes paralelas, onde os fluidos frio e quente (a água, no presente caso) entram à temperatura T_{f0} e T_{q0} , respectivamente. As mudanças nas temperaturas dos fluidos estão ilustradas na figura a seguir.

Figura 4 - Distribuição de temperaturas em um trocador de calor de correntes paralelas.



Fonte: Autora.

Considerando um balanço de energia feito num sistema infinitesimal, foi determinado o perfil de temperatura dos fluidos quente e frio no interior do trocador de calor. Para o trocador de calor de correntes paralelas mostrado na Figura 4, o calor transferido através de um elemento de área dA pode ser escrito:

$$dq_z = W_f \cdot c_{pf} \cdot dt_{zf} = -W_q \cdot c_{pq} \cdot dt_{zq} \quad (5)$$

onde:

dq_z = calor transferido na área infinitesimal;

dA = área de transferência de calor do sistema infinitesimal;

W_q, W_f = vazão mássica dos fluidos quente e frio, respectivamente;

C_{pq}, C_{pf} = calor específico dos fluidos quente e frio, respectivamente;

dT_q, dT_f = diferença de temperatura dos fluidos quente e frio, respectivamente.

O calor transferido também pode ser dado por:

$$dq_z = U(T_q - T_f) \cdot dA \quad (6)$$

onde:

U = coeficiente global de transferência de calor;

T_q = temperatura do fluido quente;

T_f = temperatura do fluido frio.

Resolvendo o sistema composto pelas equações (5) e (6), obtém-se os seguintes perfis

de temperatura dos fluidos quente e frio.

$$T_f = T_{f0} + \frac{dq}{W_f \cdot c_{pf}} \quad (7)$$

$$T_q = T_f + T_{q0} - T_{f0} + (T_{q0} - T_{f0}) \cdot \left(-U \cdot \left(\frac{1}{W_q \cdot c_{pq}} + \frac{1}{W_f \cdot c_{pf}} \right) \cdot dA \right) \quad (8)$$

O coeficiente global de transferência de calor foi calculado da seguinte maneira:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{A_i \cdot \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2 \cdot \pi \cdot k_m \cdot L} + \frac{A_i}{A_e} \cdot \frac{1}{h_e}} \quad (9)$$

onde:

h_i = coeficiente de película do lado interno da superfície de troca térmica;

h_e = coeficiente de película do espaço anular entre os tubos;

A_i = área interna da superfície de troca de calor;

A_e = área externa da superfície de troca de calor;

r_i = raio interno da superfície de troca de calor;

r_e = raio externo da superfície de troca de calor;

k_m = condutividade térmica do material do trocador.

A temperatura das superfícies interna e externa do cilindro interno foi calculada fazendo-se um balanço de energia nas duas superfícies. Desta forma, o balanço de energia resulta em:

$$\frac{T_f - T_p}{R_i} = \frac{T_p - T_{pe}}{R_m} = \frac{T_{pe} - T_q}{R_e} \quad (10)$$

onde:

T_p = temperatura da superfície interna do cilindro interno;

T_{pe} = temperatura da superfície externa do cilindro interno;

R_i = resistência térmica da superfície interna do tubo = $\frac{1}{h_i \cdot A_i}$

R_e = resistência da superfície externa do tubo = $\frac{1}{h_e \cdot A_e}$;

R_m = resistência térmica do material do trocador = $\frac{\ln(r_e/r_i)}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot L}$.

O valor de U obtido pela equação (9) é conhecido como o coeficiente global limpo e designado por U_c . O coeficiente que inclui a resistência da incrustação denomina-se coeficiente global de projeto ou de operação, e é designado por U_d . O valor da área correspondendo a U_d fornece a base para o projeto construtivo do equipamento. A relação entre esses dois coeficientes é dada por:

$$\frac{1}{U_d} = \frac{1}{U_c} + R_d \quad (11)$$

onde:

U_c = coeficiente global de transferência de calor do tubo limpo;

U_d = coeficiente global de transferência de calor de projeto;

R_d = resistência térmica da incrustação.

A resistência térmica da incrustação foi calculada a partir da equação dada por Marner & Sutor (1987), onde:

$$\frac{R_d}{A_c} = \frac{\ln(d_c/d_f)}{2 \cdot \pi \cdot k_f \cdot L} \quad (12)$$

onde:

R_d = resistência térmica da incrustação;

A_c = área da superfície limpa;

d_c = diâmetro do tubo limpo;

d_f = diâmetro do tubo com incrustação;

k_f = condutividade térmica da incrustação;

L = comprimento do tubo.

A condutividade térmica da incrustação da equação anterior foi considerada constante, cujo valor, novamente, foi adquirido de acordo com os experimentos de Sarkar et al (1987), que obtiveram um valor médio em torno de 0,00433 W/m.°C.

1.4. 3.3 Taxa de remoção da camada incrustada

O mecanismo de remoção das partículas depositadas, devido ao escoamento subsequente do próprio produto foi equacionado segundo Cleaver & Yates (1973), que é o modelo sugerido por Sandu & Lund (1982), do qual o presente trabalho foi baseado.

Segundo Cleaver & Yates (1973), a porcentagem da superfície que foi “limpa” pela ação de escoamentos subsequentes pode ser representada pela seguinte equação:

$$\phi_R = 1 - \left(1 - \frac{1}{m}\right)^n \quad (13)$$

onde os parâmetros m e n são dados pelas seguintes equações:

$$m = \frac{[630(\nu/U^*) \cdot 135(\nu/U^*)]}{0,01 \cdot (\pi/4) \cdot (20\nu/U^*)^2} \quad (14)$$

$$n = \left(\frac{U^{*2}}{75}\right) \cdot t \quad (15)$$

sendo:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\text{viscosidade do fluido}}{\text{massa específica do fluido}} = \text{viscosidade cinemática};$$

$$U^* = \text{velocidade de fricção, na parede do tubo} = \left(\frac{\tau_w}{\rho}\right)^{0,5}.$$

O termo τ_w refere-se à tensão de cisalhamento na parede do tubo, calculada de acordo com Singh & Heldmann (2003), sendo:

$$\tau_w = \frac{D \cdot \Delta P}{4 \cdot L} \quad (16)$$

onde:

D = diâmetro da tubulação;

L = comprimento da tubulação;

ΔP = perda de carga.

A perda de carga, na equação (16), foi calculada de acordo com o coeficiente de fricção, pela seguinte equação:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot f \cdot L \cdot \rho \cdot v^{-2}}{D} \quad (17)$$

sendo f o coeficiente de fricção, devido ao atrito entre parede do tubo e a camada de leite escoando próxima à parede da mesma, que foi calculado da seguinte maneira:

$$f = \left(\frac{-1}{3,6 \cdot \log\left(\frac{6,9}{\text{Re}}\right)} \right)^2 \quad (18)$$

onde Re é o adimensional de Reynolds, representada na próxima seção.

1.4.3.4 Velocidade média

A velocidade média foi calculada pela equação da continuidade. Uma vez que a velocidade varia ao longo da seção reta e não existe uma corrente livre bem definida, é necessário utilizar uma velocidade média ao trabalhar com escoamentos internos. Essa velocidade é definida de tal maneira que, quando multiplicada pela massa específica do fluido e pela área da seção reta do tubo obtém-se a vazão mássica do escoamento através do tubo. Dessa maneira:

$$\bar{v} = \frac{W_f}{\rho \cdot \pi \cdot R^2} \quad (19)$$

onde:

\bar{v} = velocidade média de escoamento;

W_f = vazão mássica do fluido;

ρ = massa específica do fluido;

R = raio do tubo.

O número de Reynolds é baseado no diâmetro do tubo e na sua velocidade média, na forma:

$$Re = \frac{\rho \cdot \bar{v} \cdot D}{\mu} \quad (20)$$

onde:

ρ = massa específica do fluido;

\bar{v} = velocidade média de escoamento na direção axial;

D = diâmetro do tubo por onde escoar o fluido;

μ = viscosidade dinâmica do fluido.

Considerando que os tubos são lisos, de acordo com Sissom & Pitts (1988), o número de Reynolds assim calculado deve ser interpretado como:

- Escoamento Laminar: $Re \leq 2.100$;
- Escoamento de Transição: $2.100 \leq Re \leq 10.000$;
- Escoamento Turbulento: $Re \geq 10.000$.

Os parâmetros k_{xA} e h das equações anteriores podem ser obtidos conhecendo-se a

velocidade média de escoamento juntamente com os perfis de temperatura e concentração. Não foi necessário, neste caso, calcular o perfil de velocidade, já que o cálculo do coeficiente de transferência de calor baseia-se no Número de Reynolds que, por sua vez, é calculado de acordo com a velocidade média de escoamento.

1.4.3.5 Coeficiente de transferência convectiva de calor

Em condições de escoamentos transiente e turbulento, o coeficiente de transferência de calor por convecção, para o tubo interno, foi calculado através do Número de Nusselt, pela correlação de Petukhov (citada por Incropera & de Witt, 1998), que possui a seguinte equação de correlação:

Escoamento turbulento:

$$Nu_D = \frac{(f/8) \cdot Re \cdot Pr}{1,07 + 12,7 \cdot (f/8)^{1/2} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} = \frac{h_i \cdot D}{k} \quad (21)$$

Escoamento transiente:

$$Nu_D = \frac{(f/8) \cdot (Re - 1000) \cdot Pr}{1,07 + 12,7 \cdot (f/8)^{1/2} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} = \frac{h_i \cdot D}{k} \quad (21A)$$

onde:

$$f = \text{fator de atrito} = (0,79 \cdot \ln Re - 1,64)^{-2};$$

Re = número de Reynolds;

$$Pr = \text{número de Prandtl} = \frac{c_{pf} \cdot \mu}{k};$$

h_i = coeficiente de película na superfície interna;

D = diâmetro interno do tubo;

k = condutividade térmica do fluido.

Quando o algoritmo simulou escoamentos laminar o coeficiente de transferência de calor convectivo foi calculado de acordo com a seguinte equação empírica, proposta por Singh & Heldman (2003):

$$Nu = 1,86 \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{D}{L} \right)^{0,33} \cdot \left(\frac{\mu}{0,000000315} \right)^{0,14} \quad (22)$$

onde μ corresponde ao valor da viscosidade do leite à uma determinada temperatura.

Para a água que escoar na região anular entre os tubos concêntricos, o valor do coeficiente de transferência de calor por convecção foi calculado utilizando-se a equação de Dittus-Boelter (citada por Incropera & de Witt, 1998):

$$Nu_D = 0,023 \cdot Re^{4/5} \cdot Pr^{0,4} = \frac{h_e \cdot D_H}{k} \quad (23)$$

onde:

Re = número de Reynolds;

Pr = número de Prandt;

h_e = coeficiente de película na superfície externa;

D_H = diâmetro hidráulico da região anular;

k = condutividade térmica do fluido.

O diâmetro hidráulico, utilizado para os cálculos dos números de Nusselt e de Reynolds referentes à região anular entre os tubos concêntricos, foi calculado por:

$$D_H = D_e - D_i \quad (24)$$

onde:

D_H = diâmetro hidráulico da região anular entre os tubos;

D_i = diâmetro interno do tubo interno;

D_e = diâmetro externo do tubo externo.

A equação (22) pode ser utilizada para escoamentos turbulentos completamente desenvolvidos, nas seguintes condições:

$$0,7 < Pr < 160;$$

$$Re \geq 10.000;$$

$$\left(L / D_H \right) \geq 10.$$

1.4.3.6 Coeficiente de transferência de massa

Pela analogia de Chilton-Colburn (citada por Bird et al, 1960) entre transferência de calor e massa, obtém-se:

$$\frac{k_{xA}}{\xi \cdot v_z} \left(\frac{\mu_{ap}}{\rho \cdot D_{AB}} \right)^{2/3} = \frac{h}{\rho \cdot c_p \cdot v_z} \left(\frac{c_p \cdot \mu_{ap}}{k} \right)^{2/3} \quad (25)$$

onde:

h = coeficiente de transferência de calor por convecção (coef. de película);

C_{pf} = calor específico do fluido;

D_{AB} = difusividade binária;

k = condutividade térmica do fluido.

A equação (24) fornece o parâmetro k_{xA} das equações (3) e (4). Uma solução numérica pode ser computada a partir dos seguintes cálculos:

1. Decréscimo da concentração de A na solução do ponto i ao ponto i+1 quando $t = \text{cte}$:

$$\Delta \bar{C}_{Ai} = \frac{2\pi}{W_f \cdot \xi_i} \left[\rho_i \cdot k_{xAi} \cdot (\bar{C}_{Ai} - C_{A0i}) \right] \cdot R \cdot \Delta Z \quad (26)$$

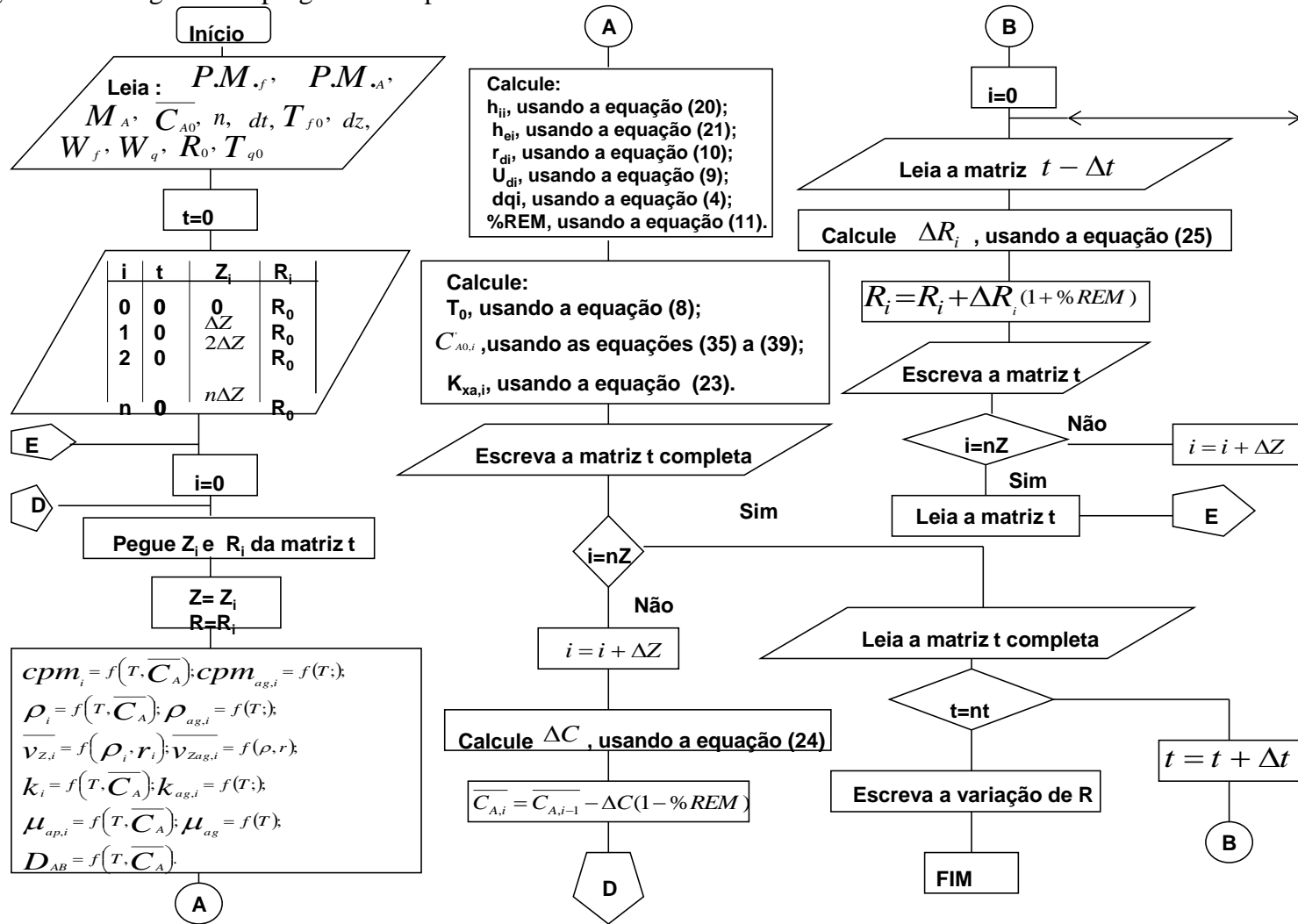
2. A variação da coordenada da interface líquido-sólido do ponto i ao ponto i+1, quando $t = (\text{cte} + \Delta t)$:

$$\Delta R_i = - \left(\frac{M_A}{\xi_i \cdot \rho_A} \right) \cdot k_{xAi} (\bar{C}_{Ai} - C_{A0i}) \cdot \Delta t \quad (27)$$

Baseado nessas equações, o cálculo é desenvolvido, iniciando em $t=0$, quando a superfície está limpa e terminando num valor limite para t , definido como 100.000 segundos. No presente trabalho, a execução dos cálculos foi interrompida quando a incrustação ocupou 30% do raio inicial do tubo, ou ao atingir o tempo máximo de 100.000 segundos. O sistema de equações acima descrito foi resolvido pelo método de diferenças finitas com a aplicação de um programa computacional desenvolvido na linguagem Delphi 6.0.

A operacionalização do algoritmo de cálculos é ilustrada no fluxograma da Figura.5

Figura 5 - Fluxograma do programa computacional.



Fonte: Autora.

1.4.4 Propriedades termo físicas do leite

Para os cálculos das operações que envolvem transferência de calor e massa, como é o caso dos processos de troca térmica, a estimativa das propriedades térmicas e físicas dos fluidos envolvidos no processo é fundamental. Os coeficientes de transferência de calor e massa dependem das propriedades dos fluidos, tais como condutividade térmica, calor específico, densidade e viscosidade.

1.4.4.1 Condutividade térmica

Para o cálculo da condutividade térmica do leite foi utilizado o modelo proposto por Chen *et al* (1993), que é genérico para sucos de frutas, leite e soluções de sacarose.

$$k = (-6 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 5,08 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,374) \cdot (1 - 0,54 \cdot x_s) \quad (28)$$

onde:

k = condutividade térmica;

x_s = fração mássica do teor de sólidos;

T = temperatura.

1.4.4.2 Calor específico

Para calcular o calor específico do leite, foi utilizada a equação proposta por Heldman (citado por Hallstrom et al, 1988):

$$c_p = 4,18 \cdot x_w + 2 \cdot x_s \quad (29)$$

onde:

c_p = calor específico;

x_w = fração mássica de água;

x_s = fração mássica de sólidos.

1.4.4.3 Massa específica

A massa específica do leite foi estimada pela utilização da equação de Agrala (citado

por Dodeja et al, 1990), cujo modelo considera a quantidade de sólidos presentes e a temperatura do leite.

$$\rho = 0,9861 \cdot (S)^{0,045} + 0,002 \cdot \cos ech(1,32 \cdot (55 - T)) - 0,55 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot 1000 \quad (30)$$

onde:

ρ = massa específica do fluido;

S = teor de sólidos totais;

T = temperatura do fluido.

1.4.4.4 Viscosidade

Para o cálculo da viscosidade do leite, foi utilizada a fórmula proposta por Rao (1977), válida para temperaturas dentro da faixa de 0-80°C, com 8.36 - 29.07% de sólidos:

$$\log \mu = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + (B_0 + B_1 \cdot T + B_2 \cdot T^2) \cdot S + (C_0 + C_1 \cdot T + C_2 \cdot T^2) \cdot S^2 \quad (31)$$

onde:

T = temperatura;

S = teor de sólidos totais.

As constantes A , B e C da equação (31) estão na tabela a seguir.

Tabela 1 - Valores da regressão linear da equação 24.

I	A_i	B_i	C_i
0	0,24900	0,0254900	0,000543000
1	0,01300	-0,0000980	-0,000013900
2	0,000052	0,0000004	0,000000117

Fonte: Autora.

1.4.4.5 Coeficiente de difusividade binária

O valor da difusividade das proteínas foi calculado de acordo com o método de estimativa de Wilke-Chang (citado por Bird et al., 1960), cuja fórmula é a seguinte:

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(\varphi_B \cdot M_B)^{0,5} \cdot T}{\mu_B \cdot V_A^{0,5}} \quad (32)$$

onde:

D_{AB} = coeficiente de difusão mútua do soluto A no solvente B;

M_B = massa molecular do solvente B;

T = temperatura;

μ_B = viscosidade do solvente B;

V_A = volume molar das partículas absorvidas;

φ_B = fator de associação do solvente B (2.6 no caso da água).

O volume molar das proteínas foi calculado pela fórmula citada por Georgiadis et al (1998):

$$V_A = N_{AV} \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_F^3 \quad (33)$$

onde:

N_{AV} = número de Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$;

d_F = diâmetro da partícula.

1.4.5 Dados de entrada para a simulação

Além das fórmulas das propriedades físico-químicas do leite, para que seja efetuada a simulação do mesmo no interior do trocador de calor tubular, foi preciso calcular alguns dados de entrada tais como a densidade molar do sistema binário, a concentração molar proteica média do fluido, a massa molecular das proteínas, a massa molecular do fluido, as vazões do fluido frio e da água (fluido quente) que escoam no espaço anular entre os tubos.

1.4.5.1 Massa molecular das proteínas

A massa molecular tabelada para a β -Lactoglobulina vale 18000 Kg/Kmol (Bobbio & Bobbio, 2003).

1.4.5.2 Concentração molar proteica média do fluido

A concentração molar das proteínas pode ser calculada a partir das suas concentrações mássicas, divididas pelo peso molecular destas (Bird et al., 1960).

$$\xi_P = \frac{\rho_A}{M_A} \quad (34)$$

onde:

ρ_A = concentração proteica no fluido;

M_A = massa molecular da proteína.

A β -Lactoglobulina está presente no leite a uma concentração mássica de 3,5 g/l, ou seja, 3,5 Kg/m³ (Bobbio & Bobbio, 2003). Dessa maneira:

$$\xi_{\beta-Lg} = \frac{3,5 \text{ Kg/m}^3}{18000 \text{ Kg/Kmol}} = 0,00019 \text{ Kmol/m}^3 \quad (35)$$

1.4.5.3 Densidade molar do sistema binário na entrada do tubo

Para os cálculos da densidade molar do sistema binário leite- β Lactoglobulina foram empregadas as seguintes fórmulas sugeridas por Bird et al (1960):

$$\xi = \xi_F + \xi_P \quad (36)$$

onde:

ξ = densidade molar do sistema binário;

ξ_F = densidade molar do leite;

ξ_P = densidade molar da β -Lactoglobulina.

O valor da densidade molar do leite foi calculado pela divisão da massa específica do produto na temperatura de interesse pela massa molecular do produto. Dessa maneira, os seguintes resultados foram obtidos:

$$PM_{leite} = 20,83 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}}$$

$$\xi_{leite} = \frac{\rho_{leite}}{20,83} \frac{\text{Kmol}}{\text{m}^3} \quad (37)$$

1.4.5.4 Dados do trocador

O trocador de calor utilizado nessa simulação trata-se de um trocador de calor do tipo tubo e carcaça de correntes paralelas, onde o leite escoar no interior do tubo interno à temperatura de 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100°C sob três valores de vazão correspondentes a

números de Reynolds próximos a 1500, 7500 e 20000. A água escoava no espaço anular entre os dois tubos a 83°C e Reynolds em torno de 22000. O tubo do trocador é de aço-inox 304 com as seguintes dimensões:

Tabela 2 - Dimensões dos tubos utilizados na simulação da incrustação.

TUBO COMERCIAL DE 2,5 POLEGADAS	
Diâmetro Externo (m)	0,0635
Diâmetro Interno (m)	0,0400
Espessura do tubo interno (m)	0,0010
Espaço Anular (m)	0,0215
Comprimento (m)	1,0000

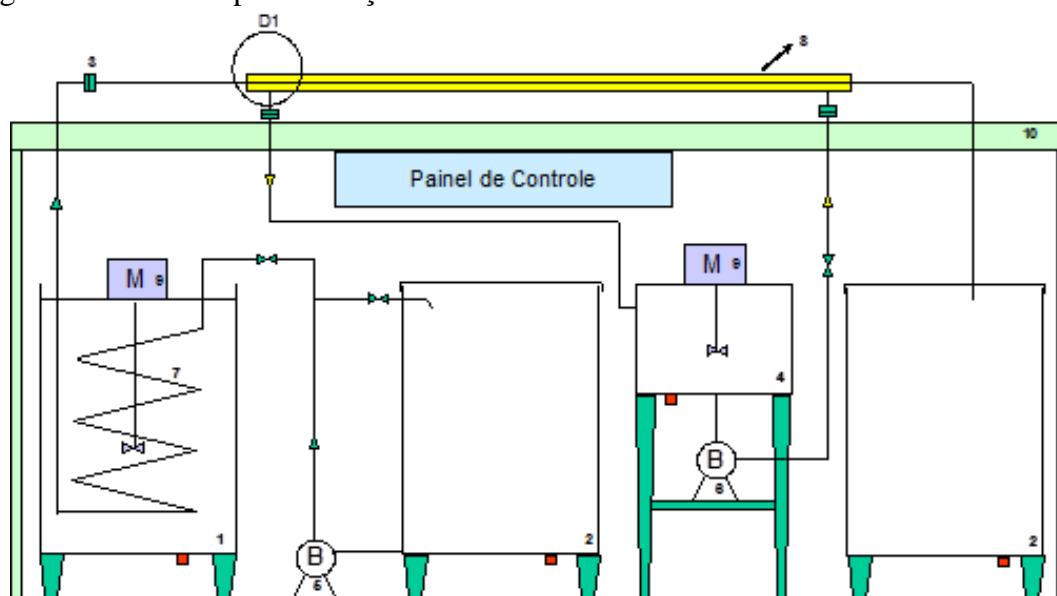
Fonte: Autora.

As dimensões do tubo listado na tabela anterior seguem o padrão dos tubos específicos para indústria de alimentos, onde as paredes são delgadas, devido ao custo do aço-inox. A variação do raio interno ao longo do tubo foi calculada pelo método de diferenças finitas, onde o comprimento do cilindro infinitesimal vale 0,05m, ou seja, um tubo de 1,0 m de comprimento fragmentado em 20 tubos infinitesimais.

1.4.6 Construção do pasteurizador

O trocador de calor utilizado para avaliar a viabilidade do algoritmo consiste em um trocador de calor tubular, construído na planta piloto do Departamento de Ciências Agrárias, segundo o esquema proposto por Belmar et al (1993), representado na Figura 6.

Figura 6 - Planta de pasteurização.



Fonte: Autora.

A Figura 7 representa o equipamento montado no Departamento de Ciências Agrárias da Universidade de Taubaté, com os recursos do presente projeto Fapesp 2004/10236-2.

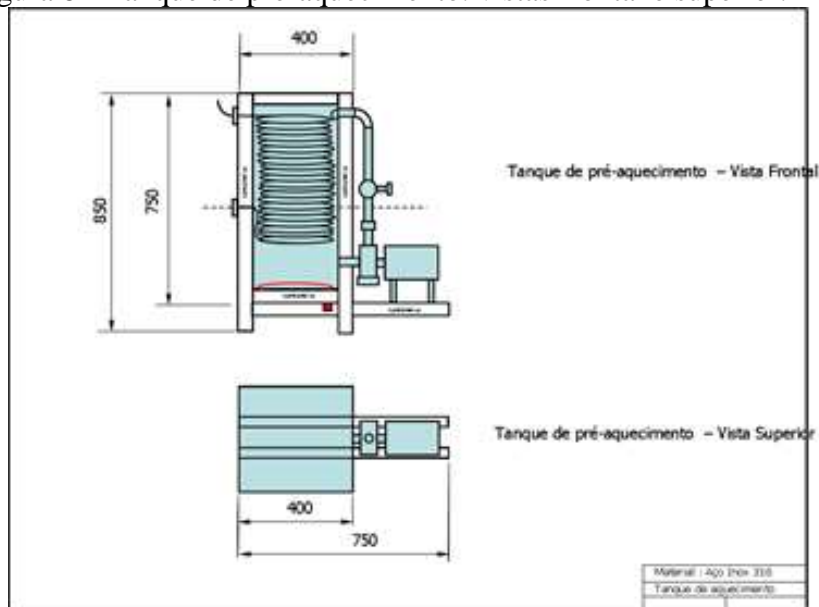
Figura 7 - Trocador de calor tubular.



Fonte: Autora.

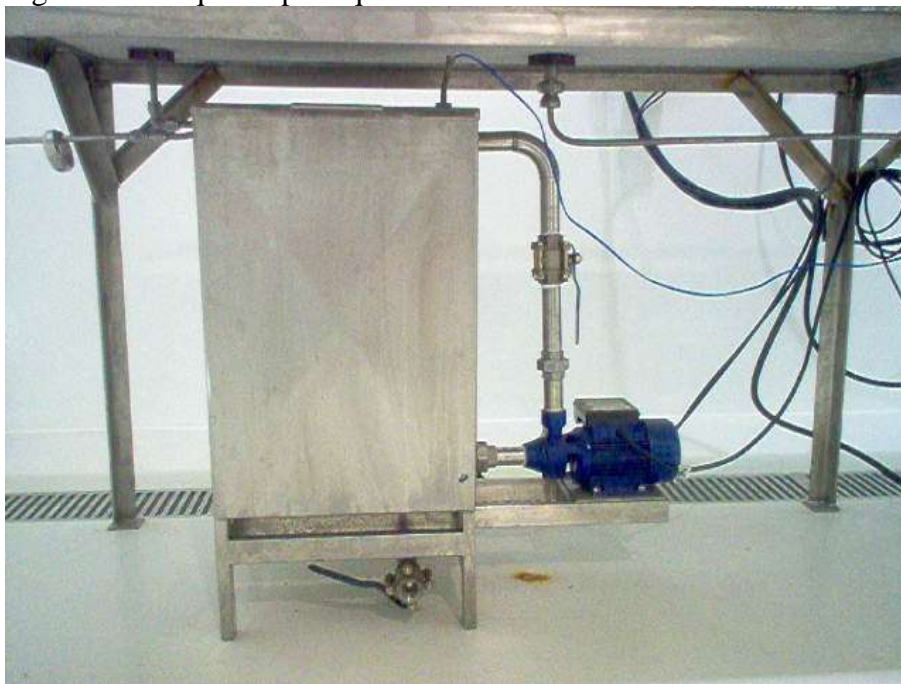
O pré-aquecimento (Figuras 8 e 9) consiste de uma serpentina de 30 m de comprimento com $\frac{1}{2}$ polegada de diâmetro montado em um tanque preenchido com óleo térmico, aquecido por resistências elétricas, com temperatura regulada com controladores externos.

Figura 8 - Tanque de pré-aquecimento: vistas frontal e superior.



Fonte: Autora.

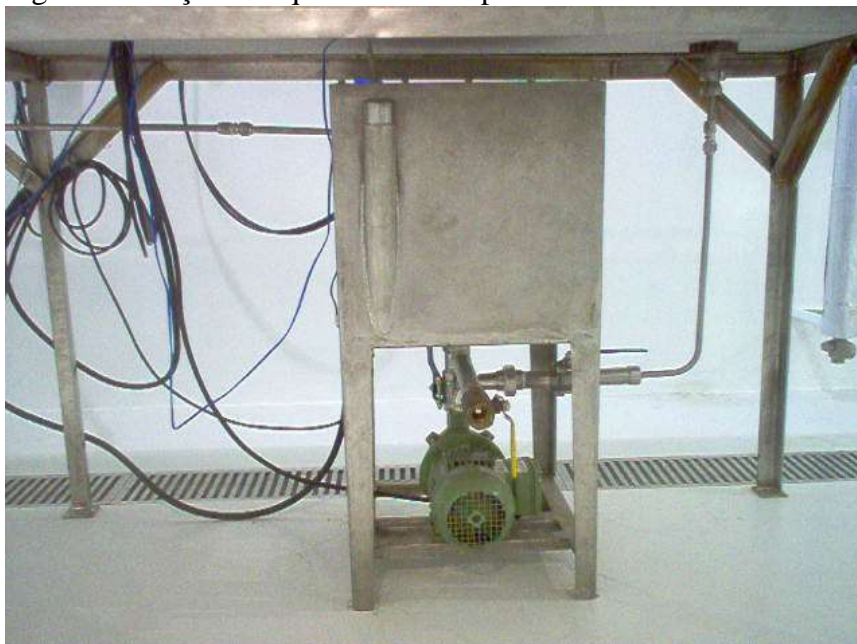
Figura 9 - Tanque de pré-aquecimento construído.



Fonte: Autora.

A seção de aquecimento (Figura 10) se deu através da circulação de um óleo térmico, utilizado para aquecer o leite. Uma vazão de óleo de cerca de 50 litros por minuto foi utilizada para maximizar o coeficiente de transferência de calor, a partir do óleo para o tubo. A temperatura do leite e do óleo foi medida por termopares, localizados na entrada e na saída da seção de aquecimento.

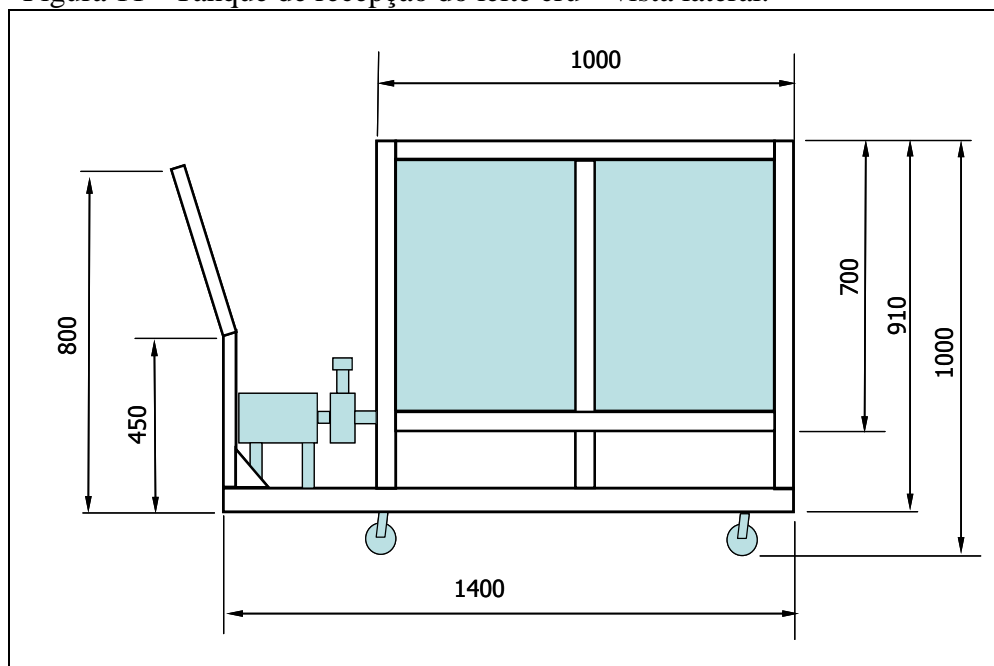
Figura10 - Seção de aquecimento do pasteurizador.



Fonte: Autora.

O leite cru foi recepcionado em um tanque (Figuras 11 e 12) onde, a partir do qual, foi bombeado à seção de pré-aquecimento e após a pasteurização completa, sendo coletado em outro tanque de aço inox (Figuras 13 e 14).

Figura 11 - Tanque de recepção do leite cru – vista lateral.



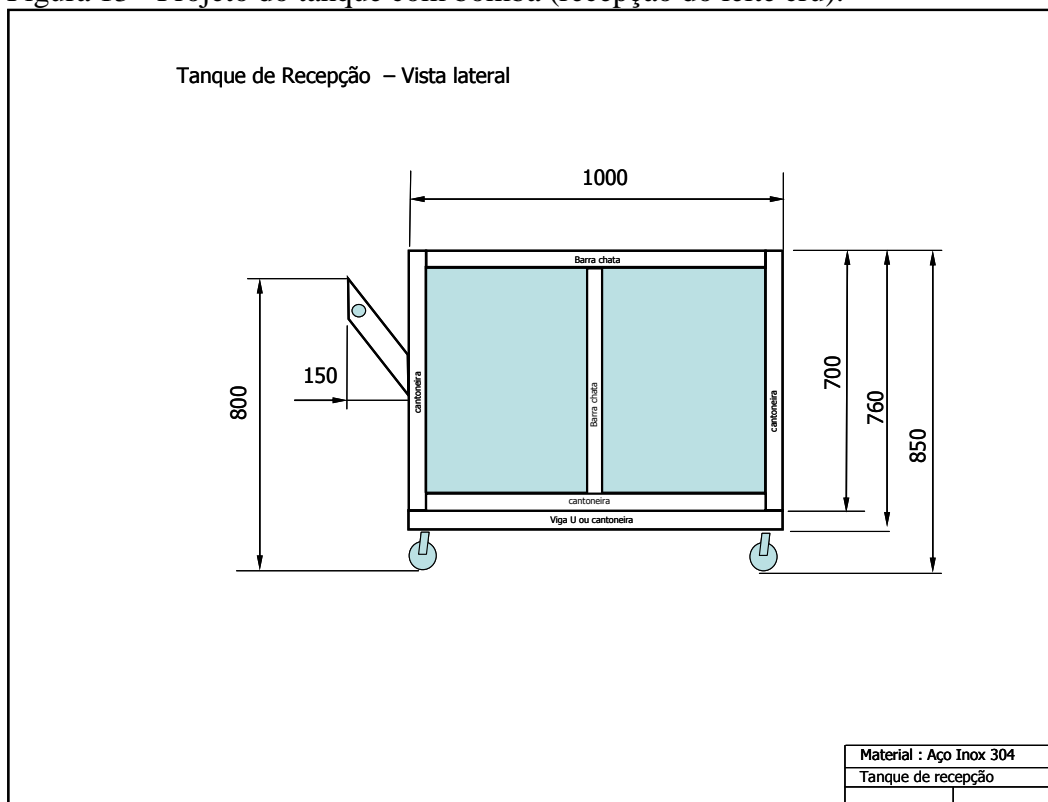
Fonte: Autora.

Figura 12 - Tanque com bomba (recepção do leite cru).



Fonte: Autora.

Figura 13 - Projeto do tanque com bomba (recepção do leite cru).



Fonte: Autora.

Figura 14 - Tanque de recepção do leite pasteurizado.



Fonte: Autora.

1.4.7 Medidas no pasteurizador

O grau de incrustação proteica foi determinado experimentalmente, onde o leite integral foi processado no pasteurizador, anteriormente descrito, a temperaturas na faixa entre 70 (mínima temperatura permitida para a pasteurização) e 90°C (pois acima desta temperatura, o leite começou a evaporar) e em três vazões mássicas diferentes, em pH neutro. De acordo com alguns testes preliminares, constatou-se a impossibilidade em processar o leite integral em pHs ácidos, devido ao elevado grau na coagulação proteica. Devido a estes problemas, o leite integral foi processado em condições de pH neutro, para diferentes valores de temperatura e vazão mássica, de modo a obter escoamentos laminar, transiente e turbulento.

Os experimentos foram realizados de modo que as resistências térmicas presentes nas seções de pré-aquecimento e aquecimento foram ajustadas para que o leite saísse do trocador de calor à temperaturas de 70, 80 e 90°C. Tais valores de temperatura de saída do leite foram selecionadas, visto que 70°C trata-se do mínimo valor de temperatura para pasteurizar o leite e, acima de 90°C o leite começou a evaporar, tornando-se inadequado o processamento do leite acima deste valor, podendo ocorrer danos nas resistências térmicas. Para cada condição de temperatura, a taxa de deposição proteica foi avaliada em três vazões mássicas diferentes: 0,024 Kg/s (escoamento turbulento), 0,0098 Kg/s (escoamento laminar) e 0,0153 Kg/s (escoamento transiente).

Ao término de cada um dos processamentos, o tubo foi fragmentado em pequenas partes de 5 cm de comprimento. O peso destes tubos incrustados foi comparado ao peso do tubo sem incrustação e esta diferença de peso indica o grau com que a proteína se desnaturou e, conseqüentemente, incrustou sobre as paredes, estabelecendo relações que puderam facilitar a comparação com resultados já existentes e também a otimização de trabalhos futuros.

Desta maneira, 250 litros de leite integral, adquirido junto à COMEVAP (Taubaté/SP) foram processados a 70, 80 e 90°C e o inversor de frequência instalado junto à bomba foi ajustado para que resultasse em diferentes vazões mássicas e, caracterizando escoamentos laminar, transiente e turbulento. O tempo de processamento foi cronometrado e, ao final do processo, o tubo foi deixado na posição horizontal, sendo fragmentado e pesado após 24 horas, contadas a partir do término do processamento.

Após a pesagem dos tubos, estes foram lavados com solução apropriada para limpeza. Para a secagem completa dos tubos fragmentados, estes foram armazenados em locais

arejados e protegidos contra possíveis contaminações durante 24 horas, a partir do término da lavagem. Desta maneira, os tubos secos foram pesados, sendo o peso de cada fragmento comparado ao peso do mesmo, antes da remoção dos depósitos aderidos às paredes.

1.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.5.1 Caracterização do produto

As análises referentes à caracterização do concentrado proteico do soro de leite foram todas realizadas em triplicata, onde os valores, para cada propriedade, correspondem ao valor das médias das três repetições, com o respectivo desvio padrão.

Tabela 3 - Análises físicas e químicas do concentrado proteico do soro doce de leite.

Propriedade	
Teor de umidade (%)	4,94 ± 0,23
Teor de cinzas (%)	3,54 ± 0,19
Teor de gordura (%)	0,28 ± 0,04
Teor proteico (%)	80,33 ± 1,74

Fonte: Autora.

A amostra de ALACENTM895 utilizada na determinação da solubilidade proteica apresentou composição centesimal característica do produto (Pelegriane & Gasparetto, 2003; Pelegriane & Gasparetto, 2006).

1.5.2 Medidas da solubilidade proteica

Os experimentos foram realizados em triplicatas, para cada situação particular de temperatura e pH, cujos resultados resumem-se na Tabela 4. A tabela mostra os valores da solubilidade proteica e dos parâmetros necessários para a sua determinação, para o soro de leite. Os valores presentes nessas tabelas foram calculados a partir das equações (1) e (2), onde:

P = massa da amostra;

ψ = concentração proteica no sobrenadante após a centrifugação;

$P.S.$ = teor de proteínas solúveis presentes na amostra.

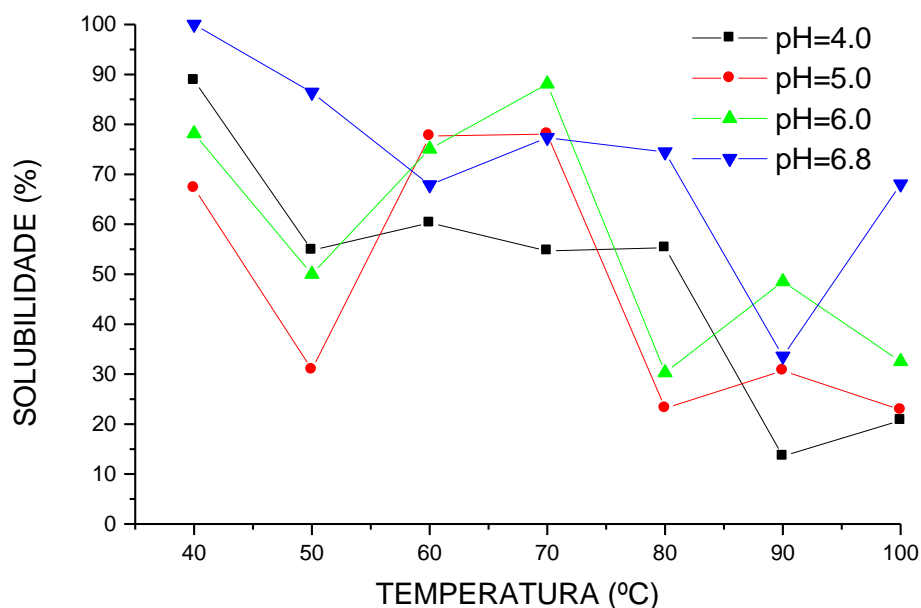
Tabela 4 - Valores da solubilidade proteica do soro de leite.

T_0 (°C)	pH	P (g)	ψ (g/ml)	P.S. (%)	C_{A0} (kmol/m ³)
40	4,00	1,005	0,0089	88,79	0,0001687
	5,00	1,015	0,0068	67,27	0,0001278
	6,00	1,023	0,0080	78,16	0,0001485
	6,80	1,015	0,0109	100,00	0,0001900
50	4,00	1,015	0,0056	54,80	0,0001041
	5,00	1,001	0,0031	30,90	0,0000587
	6,00	1,002	0,0050	50,00	0,0000950
	6,80	1,026	0,088	86,39	0,0001641
60	4,00	1,004	0,0056	60,26	0,0001145
	5,00	1,004	0,0078	77,65	0,0001475
	6,00	1,006	0,0076	75,06	0,0001426
	6,80	1,002	0,0068	67,88	0,0001289
70	4,00	1,009	0,0056	54,70	0,0001039
	5,00	1,001	0,0078	78,06	0,0001483
	6,00	1,002	0,0088	88,10	0,0001674
	6,80	1,020	0,0079	77,35	0,0001469
80	4,00	1,016	0,0056	55,29	0,0001051
	5,00	1,003	0,0023	23,18	0,0000440
	6,00	1,003	0,0030	30,29	0,0000576
	6,80	1,026	0,0075	74,46	0,0001415
90	4,00	1,007	0,0014	13,57	0,0000258
	5,00	1,002	0,0031	22,86	0,0000583
	6,00	1,005	0,0048	32,54	0,0000922
	6,80	1,041	0,0034	68,43	0,0000638
100	4,00	1,007	0,0021	20,72	0,0000394
	5,00	1,000	0,0023	22,86	0,0000434
	6,00	1,005	0,0033	32,54	0,0000618
	6,80	1,008	0,0069	68,43	0,0001292

Fonte: Autora.

Os valores da solubilidade das proteínas do soro de leite estão esboçados na Figura 15.

Figura 15 - Efeito do pH na solubilidade das proteínas do soro de leite nas diversas temperaturas estudadas.



Fonte: Autora.

Da Figura 15 observa-se que a solubilidade foi mínima para os pHs de 4,0 ou 5,0, em qualquer temperatura, o que corrobora com os resultados obtidos anteriormente por Pelegrine & Gasparetto (2005). Os autores chegaram à conclusão de que às temperaturas de 40°C e 50°C a solubilidade mínima ocorreu no ponto isoelétrico da β -lactoglobulina (5,2), que é a proteína presente em maior quantidade no soro de leite. A partir de 60°C os valores mínimos de solubilidade ocorreram no pH de 4,0, que está próximo ao ponto isoelétrico das proteínas presentes no soro do leite (4,5), e tal desvio deve-se ao fato de o produto não ser uma proteína pura, mas sim uma mistura das proteínas presentes no soro do leite.

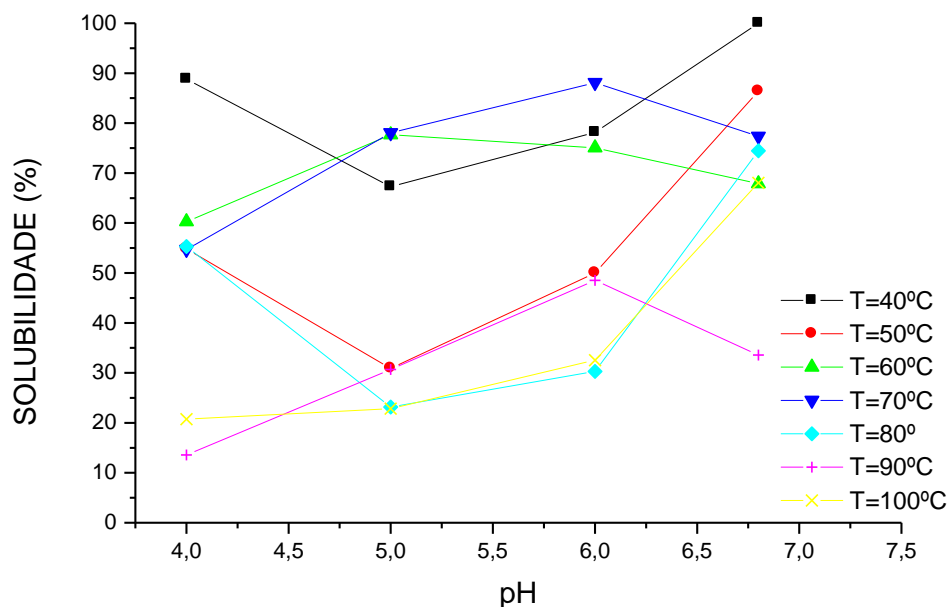
À temperatura de 40°C, onde a estrutura proteica é menos afetada pela ação do calor, observa-se que para pHs abaixo e acima do ponto isoelétrico das proteínas presentes no soro do leite a solubilidade aumenta; em outras palavras, a 40°C os valores de solubilidade mais elevados ocorreram na neutralidade (pH=6,8) e em condições de pH ácido (ou seja, pH = 4,0) já que nessas condições as proteínas têm uma carga líquida positiva ou negativa, possibilitando que mais água interaja com as moléculas proteicas. O fato de a solubilidade proteica diminuir com o aumento da temperatura, entre 40 e 50°C, para o pH de 4,0, deve-se à desnaturação a partir desta temperatura. Para este mesmo pH, pode-se observar que a

solubilidade proteica permaneceu praticamente constante entre 50 e 80°C, já que em meio ácido, a reação dos grupos sulfidríla é inibida. O fato de a solubilidade proteica aumentar com o aumento da temperatura na faixa entre 90 e 100°C deve-se a uma possível instabilidade da solução, causada pelo aumento no grau de entropia, onde a repulsão eletrostática age mais intensamente.

No pH de 6,8, pode-se observar uma diminuição na solubilidade proteica com a temperatura, para temperaturas entre 40 e 90°C (com um pequeno desvio entre 60 e 70°C, possivelmente devido à uma instabilidade da solução, causada pelo aumento no grau de entropia) indicando que ocorreu a desnaturação térmica, devido à atividade dos grupos sulfidríla presentes. Tais resultados foram publicados no International Journal of Food Engineering por Pelegri & Gomes (2012).

Para melhor visualização, a figura a seguir apresenta os valores da solubilidade das mesmas proteínas em função da temperatura, nos diversos pHs estudados.

Figura 16 - Efeito da temperatura na solubilidade das proteínas do soro de leite nos diversos pHs estudados.



Fonte: Autora.

Das Figuras 15 e 16 pode-se observar que no pH 4,0 o maior decréscimo da solubilidade ocorreu às temperaturas na faixa entre 40 e 50°C, provavelmente devido ao efeito desta nas

ligações envolvidas na estabilização das estruturas secundária e terciária, cujo desdobramento favorece a interação entre os grupos hidrofóbicos, reduzindo as interações proteína-água. Na neutralidade (pH=6,8) pode-se observar que a solubilidade diminui com a temperatura, o que indica que ocorreu desnaturação proteica pois, segundo Vojdani (1996), a solubilidade proteica aumenta com o aumento da temperatura, quando esta varia entre 0 a 50°C e que uma diminuição da solubilidade nessas condições de temperatura se deve, principalmente à desnaturação proteica.

Nos pHs 5,0 e 6,0 a solubilidade proteica diminuiu drasticamente com o aumento da temperatura, entre 40 e 50°C, o que indica que houve desnaturação das moléculas proteicas a partir de 50°C. Por outro lado, entre 50 e 70°C, nota-se um aumento na solubilidade proteica, para estes valores de pH. Segundo Visser & Jeurink (1997), para esta faixa de pH, a β -lactoglobulina (principal proteína presente no soro do leite), que até então está presente na solução na forma de um dímero, o qual sob aquecimento a partir de 50°C, dissocia-se em monômeros (o que causa um aumento na solubilidade proteica), sendo que somente para temperaturas superiores a 70°C é que os grupos sulfidril são expostos à solução, através do desdobramento das proteínas, tornando-se reativos e, conseqüentemente, fazendo com que a solubilidade proteica diminua a partir desta temperatura. Tal exposição dos grupos sulfidril a partir de 70°C pode ser facilmente observada nas Figuras 15 e 16, já que a solubilidade proteica entre 70 e 80°C decresce consideravelmente.

Dos resultados acima pode-se observar uma certa coerência nos valores de solubilidade. Por exemplo, a 40 e 50°C, a solubilidade resultou em valores elevados na neutralidade (pH = 6,8) e em valores baixos para pHs próximos ao ponto isoelétrico da β -lactoglobulina, principal proteína presente no soro do leite. O mesmo pôde ser observado a 80°C. Ainda nesta temperatura, no pH próximo ao ponto isoelétrico das proteínas presentes no soro do leite (pH=4,0), a solubilidade proteica permaneceu praticamente constante com o aumento da temperatura, na faixa entre 50 e 80°C, e isto se deve à inibição dos grupos sulfidril em meio ácido. Até mesmo a 100°C nota-se que os maiores valores na solubilidade proteica ocorreram na neutralidade (pH = 6,8). Entretanto, foi observado um pequeno desvio de comportamento desta curva entre 60 e 80°C, possivelmente devido ao aumento das forças de repulsão nessa faixa de temperatura, cuja intensidade foi imediatamente reduzida a 80°C, devido à completa desnaturação proteica. Pode-se observar que, na neutralidade, a solubilidade proteica a 80°C foi praticamente a mesma daquela a 100°C, o que leva a concluir

que a 80°C a desnaturação proteica foi completa. Uma possível explicação para o desvio desse comportamento na temperatura de 90°C é a de que em algum momento, durante o preparo da amostra nas respectivas condições de temperatura e pH, a adição do hidróxido de sódio 0,1 N elevou o pH para valores acima da neutralidade. Mesmo que esta elevação no pH tenha sido corrigida logo em seguida, o efeito da repulsão entre as cargas em pH acima da neutralidade deve ter permanecido.

As curvas de solubilidade, utilizadas no algoritmo, foram construídas a partir dos valores concentração local de saturação na interface líquido-sólido (apresentados na Tabela 4), os quais foram calculados a partir da equação (2). Fazendo uma regressão linear dos valores da concentração de saturação (C_{A0}^*) X temperatura (T_0), para cada valor de pH, as seguintes equações foram obtidas:

- para o pH de 4,0: $C_{A0}^* = 0,000233 - 0,000001979 \cdot T_0$

- para o pH de 5,0: $C_{A0}^* = 0,000179 - 0,000001277 \cdot T_0$

- para o pH de 6,0: $C_{A0}^* = 0,00019697 - 0,000001252 \cdot T_0$

- para o pH de 6,8: $C_{A0}^* = 0,0002304 - 0,000001323 \cdot T_0$

onde:

C_{A0}^* = concentração de saturação na interface [$kmol/m^3$];

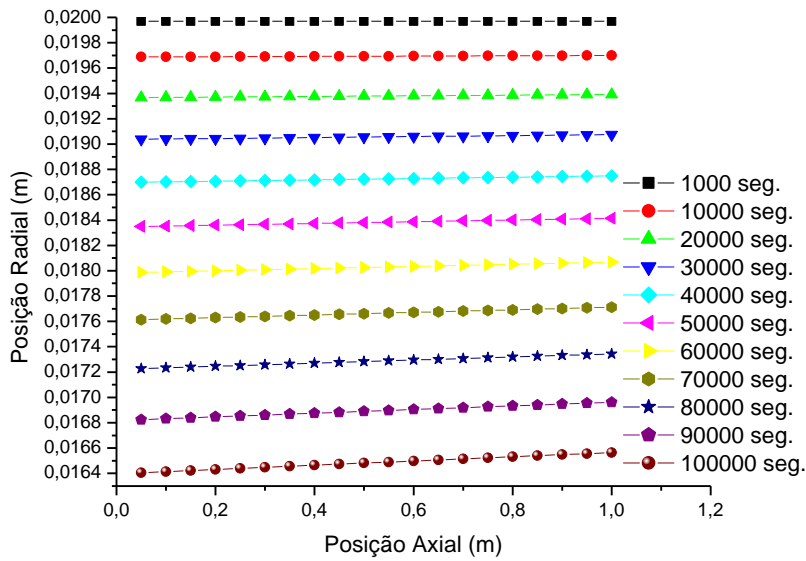
T_0 = temperatura da interface sólido-líquido [$^{\circ}C$].

1.5.3 Gráficos da simulação

1.5.3.1 Variação do diâmetro do tubo

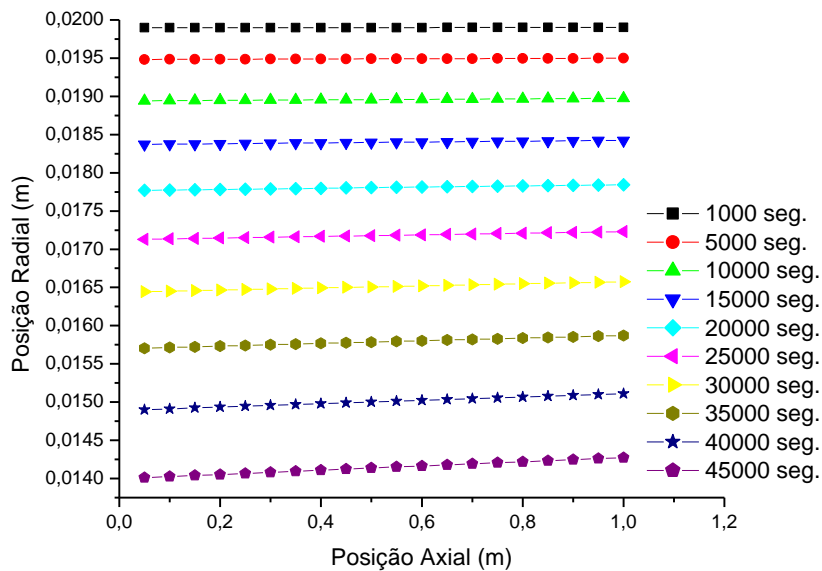
As figuras 17 a 19 mostram a redução do diâmetro interno do tubo em função do tempo e em diferentes posições longitudinais devido à incrustação da β -lactoglobulina quando o leite, em pH neutro, escoava ao longo do tubo nas diferentes vazões e à temperatura de pasteurização (70°C). Elas mostram o espaço livre (luz) de incrustação no interior dos tubos, por onde o fluido pode escoar.

Figura 17 - Variação do diâmetro interno do tubo devido ao escoamento do leite a 70°C e escoamento laminar.



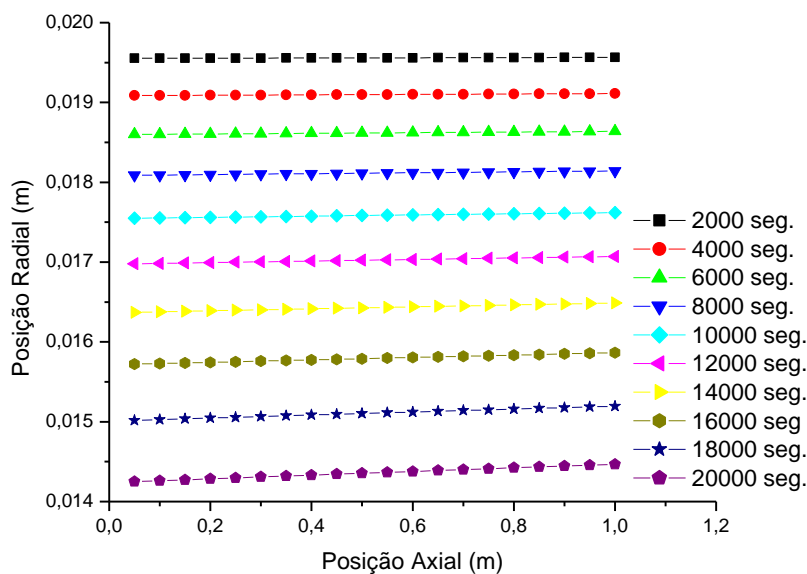
Fonte: Autora.

Figura 18 - Variação do diâmetro interno do tubo devido ao escoamento do leite a 70°C e escoamento transiente.



Fonte: Autora.

Figura 19 - Variação do diâmetro interno do tubo devido ao escoamento do leite a 70°C e escoamento turbulento.



Fonte: Autora.

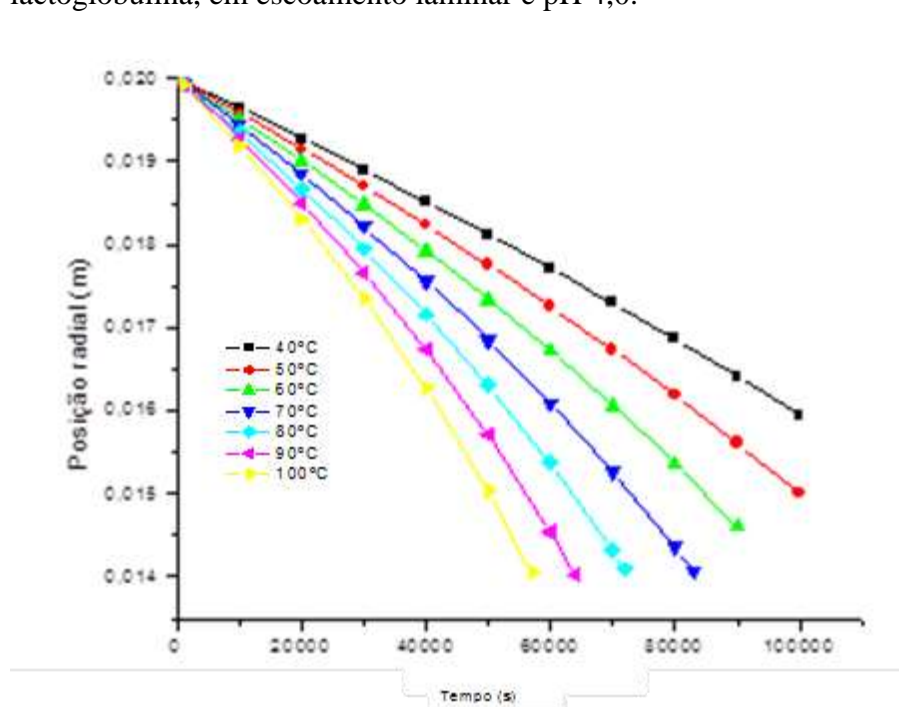
Dos gráficos anteriores pode-se observar que, no início, o raio não variou com a posição axial; porém, a partir de certo tempo, observa-se que as retas apresentam uma ligeira inclinação, crescente ao longo do intervalo de tempo. Portanto, elas não são paralelas, o que indica que a camada incrustada está aumentando. Esses resultados confirmam as observações de Lalande et al (1984) de que o processo de incrustação não ocorre à taxas constantes, acelerando-se de acordo com o tempo.

Os resultados das figuras anteriores também indicaram que na região de alimentação a deposição é mais acentuada do que na saída, pois a redução do diâmetro do tubo ocorreu mais rapidamente nesta região. Tais efeitos também foram observados por Amstalden (1996) na análise da deposição da hesperidina em superfícies de equipamentos de troca térmica e a justificativa para este fato deve-se aos gradientes de concentração proteica mais elevados na entrada no tubo.

1.5.3.2 Variação do raio com o tempo na entrada do tubo, devido à incrustação da β -lactoglobulina

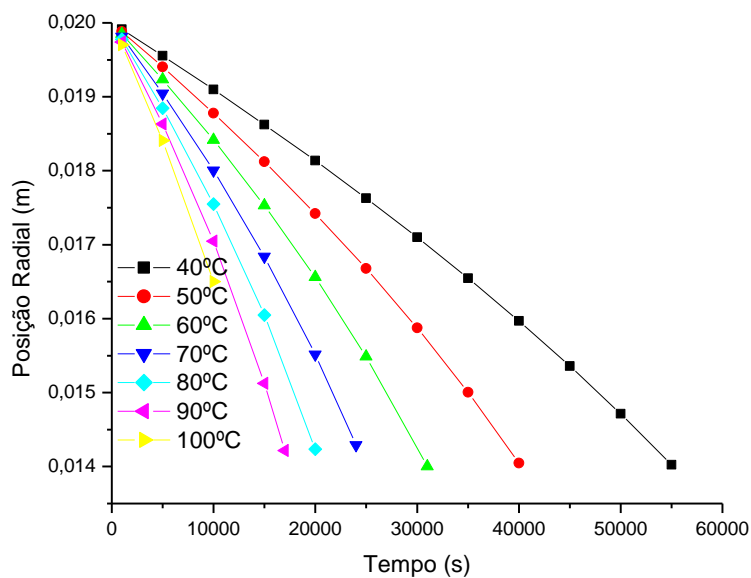
Como anteriormente observado, a redução do raio do tubo ocorreu mais rapidamente na entrada deste. As figuras seguintes ilustram a redução do raio interno na entrada do tubo com o tempo, quando o leite escoou no seu interior nas temperaturas e vazões estudadas.

Figura 20 - Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento laminar e pH 4,0.



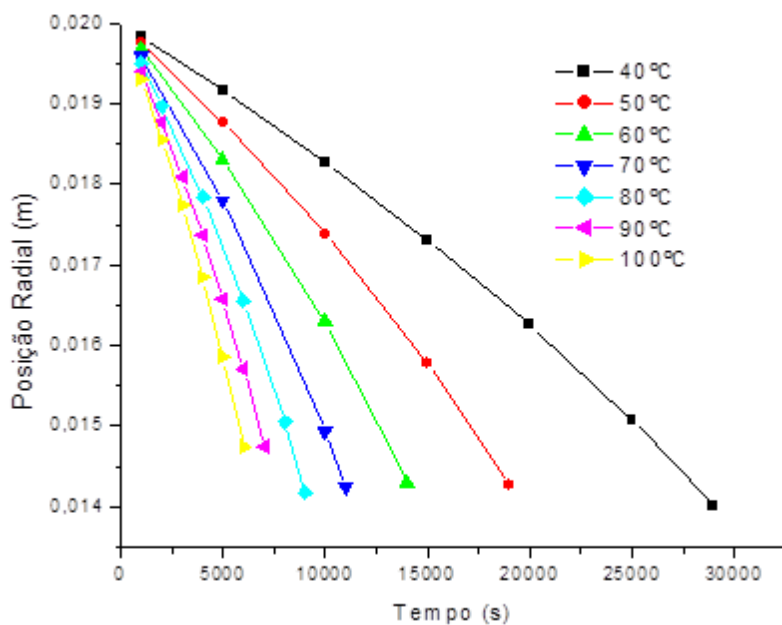
Fonte: Autora.

Figura 21 - Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento transiente e pH 4,0.



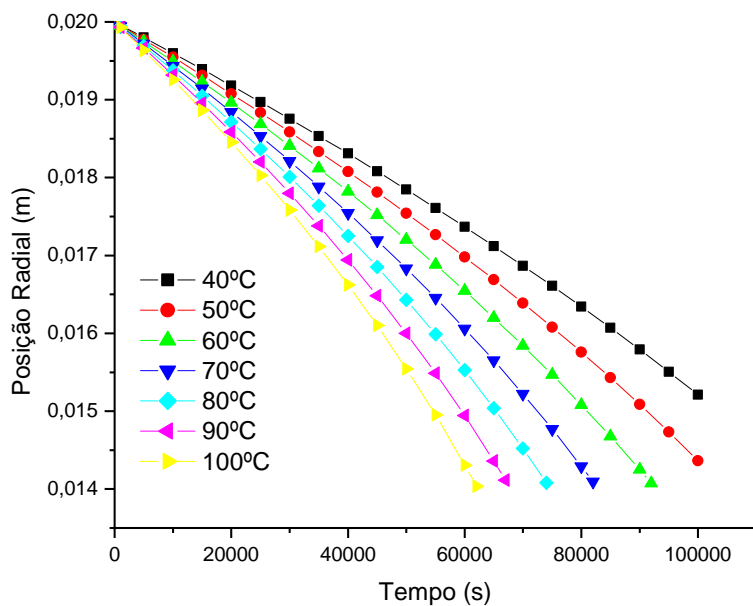
Fonte: Autora.

Figura 22 - Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento turbulento e pH 4,0.



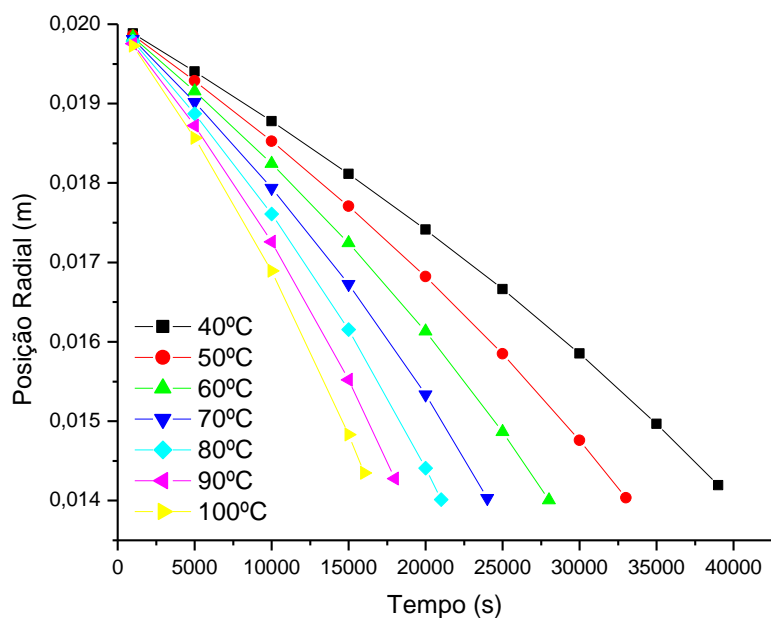
Fonte: Autora.

Figura 23 - Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento laminar e pH 5,0.



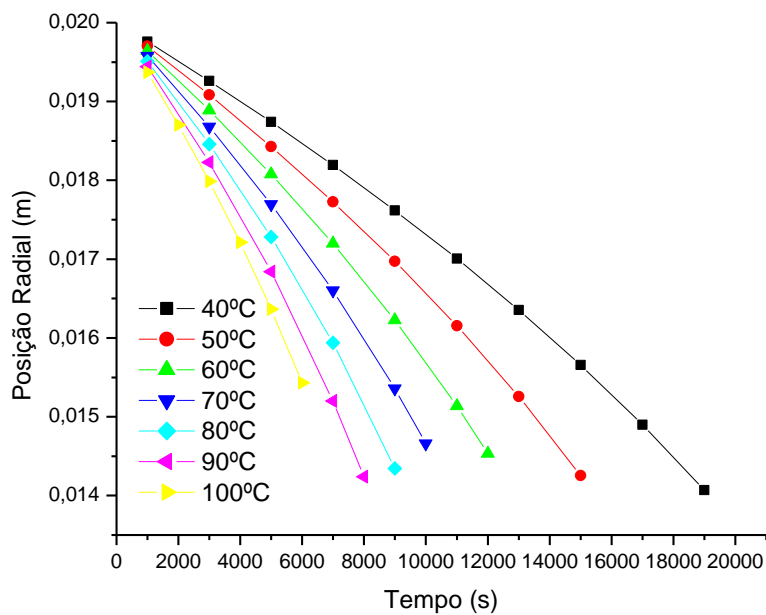
Fonte: Autora.

Figura 24 - Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento transiente e pH 5,0.



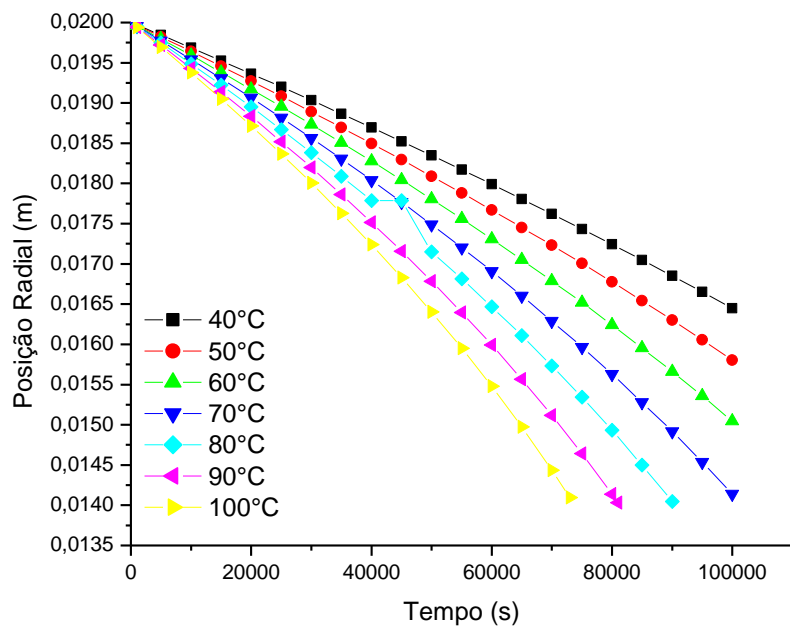
Fonte: Autora.

Figura 25 - Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento turbulento e pH 5,0.



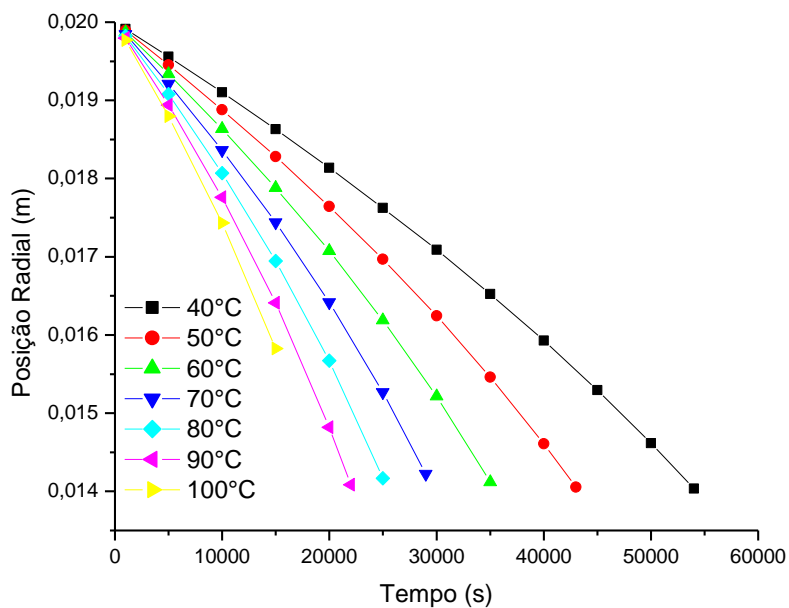
Fonte: Autora.

Figura 26 - Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento laminar e pH 6,0.



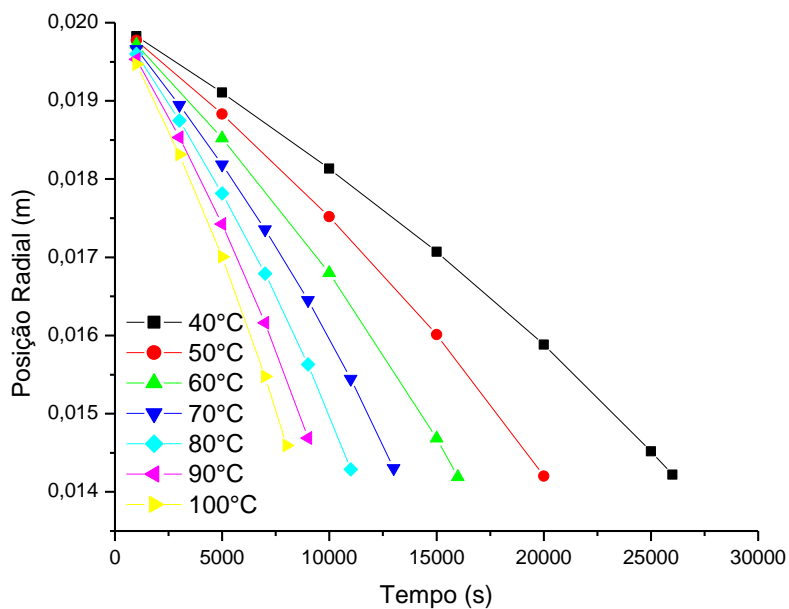
Fonte: Autora.

Figura 27 - Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento transiente e pH 6,0.



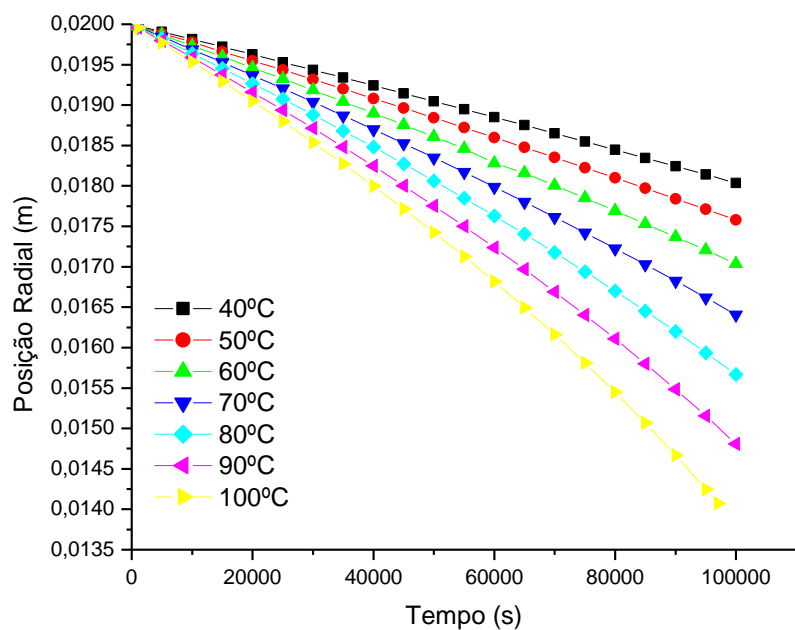
Fonte: Autora.

Figura 28 - Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento turbulento e pH 6,0.



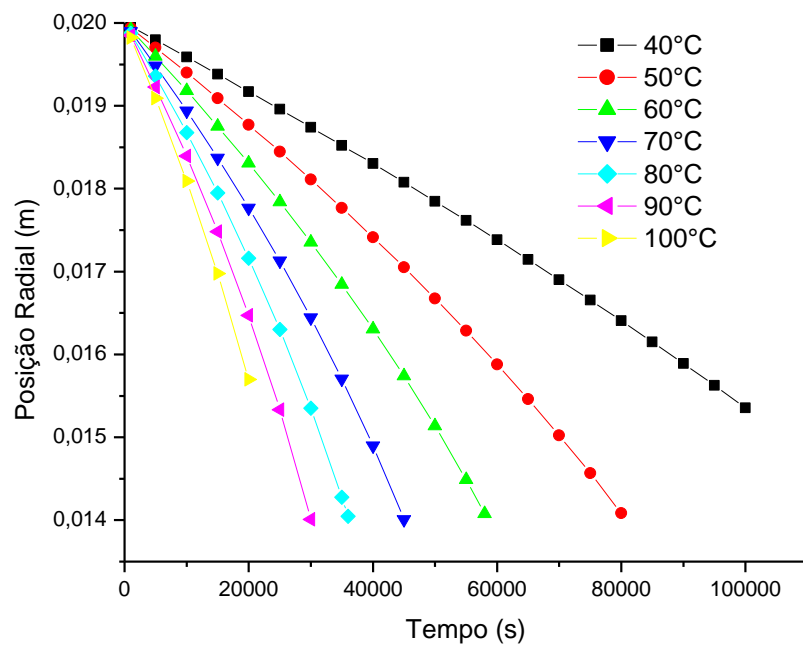
Fonte: Autora.

Figura 29 - Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento laminar e pH 6,8.



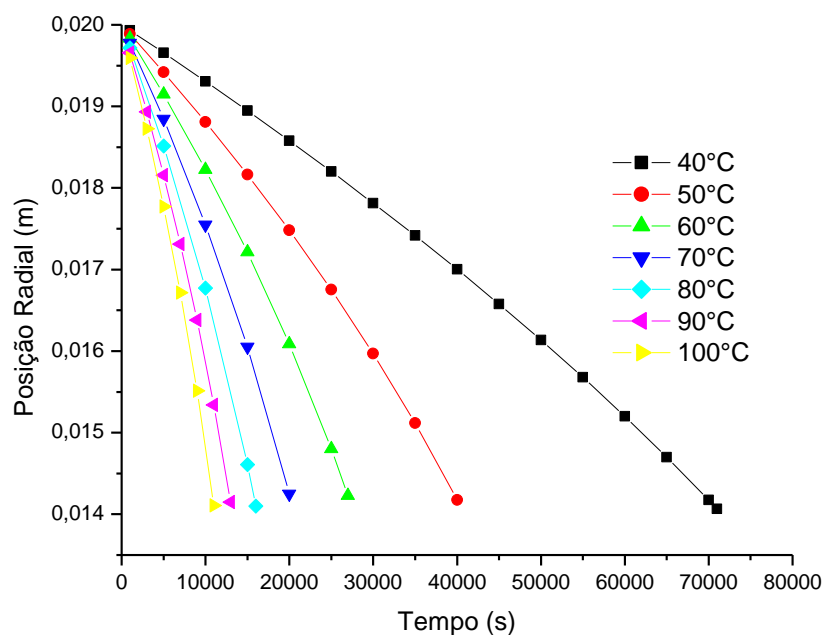
Fonte: Autora.

Figura 30 - Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento transiente e pH 6,8.



Fonte: Autora.

Figura 31 - Variação do raio com o tempo na entrada do tubo devido a incrustação da β -lactoglobulina, em escoamento turbulento e pH 6,8.



Fonte: Autora.

Dos gráficos anteriores, observa-se que a deposição proteica ocorre mais rapidamente para valores de temperatura de entrada mais elevadas, em um dado intervalo de tempo, o que reforça as observações feitas por Belmar et al. (1993) de que a quantidade do depósito em regiões mais próximas à entrada do tubo é maior quando a temperatura de entrada do fluido é mais elevada. Kim (1998) também chegou a essa conclusão quando realizou uma análise das interações β -lactoglobulina - superfície de troca térmica referente ao estágio inicial do processo de incrustação, observando que, com o aumento da temperatura do leite de 25 para 85°C, a quantidade da proteína absorvida nas paredes do trocador também aumentou.

Outro fato interessante observado foi que houve uma diminuição do tempo necessário para a camada incrustada ocupar 30% do diâmetro do tubo, conforme a vazão de entrada do fluido aumentou. Isso reforça as observações feitas por Lund & Bixby (1975) de que, quando o depósito incrustante é formado principalmente por proteínas, um aumento na energia cinética e na turbulência do escoamento devido a vazões mais elevadas pode tornar as partículas mais susceptíveis à deposição. Pelegrine (2003) também chegou a esta conclusão, ao desconsiderar os processos de remoção do material incrustado no algoritmo que desenvolveu para simular a incrustação das proteínas do soro do leite na superfície aquecida de um tubo.

Ainda que no presente trabalho os processos de remoção do material incrustado foram considerados, tal percentual do depósito incrustante removido foi muito menor do que a taxa de deposição do mesmo. Neste caso, o efeito do aumento no número de Reynolds aumentar os coeficientes de transferência de calor e massa prevaleceu em relação ao percentual de remoção do depósito incrustado. Conseqüentemente, o depósito ocupou 30% do raio original do tubo mais rapidamente em escoamento turbulento, embora neste tipo de escoamento a remoção tenha sido maior.

1.5.3.2 Valores dos coeficientes e do percentual de remoção

Os valores dos parâmetros da simulação da incrustação da β - lactoglobulina, tais como coeficientes convectivos de transferência de calor e massa, porcentagem de remoção da camada incrustada e redução da área livre de escoamento (dR) estão representados nas Tabelas 5 a 8.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros da simulação da incrustação da β -lactoglobulina no pH 4,0.

T (°C)	Escoamento Laminar				Escoamento Transiente				Escoamento Turbulento			
	h (W/m ² K)	K _{xA} (kmol/m ² s)	% REM (* 10 ¹⁴)	dR (* 10 ⁹)	h (W/m ² K)	K _{xA} (kmol/m ² s)	% REM (* 10 ¹⁴)	dR (* 10 ⁹)	h (W/m ² K)	K _{xA} (kmol/m ² s)	% REM (* 10 ¹⁴)	dR (* 10 ⁹)
40	769	0,0026	7,01	-4,73	3499	0,0119	1,63	-1,43	7909	0,0268	8,87	-2,81
50	901	0,0031	8,60	-6,27	3663	0,0125	1,60	-2,03	8031	0,0273	8,19	-4,14
60	1059	0,0036	10,80	-8,37	3840	0,0132	1,60	-2,70	8347	0,0286	8,08	-5,66
70	1091	0,0038	10,60	-9,93	3827	0,0134	1,47	-3,30	8691	0,0299	8,15	-7,36
80	1118	0,0039	10,40	-11,60	3962	0,0137	1,49	-4,06	8999	0,0312	8,27	-9,18
90	1151	0,0040	10,60	-13,40	4054	0,0142	1,50	-4,83	8544	0,0299	7,15	-1,20
100	1164	0,0041	10,60	-15,20	4197	0,0148	1,57	-5,73	8659	0,0305	7,18	-1,00

Fonte: Autora.

Tabela 6 - Valores dos parâmetros da simulação da incrustação da β -lactoglobulina no pH 5,0.

T (°C)	Escoamento Laminar				Escoamento Transiente				Escoamento Turbulento			
	H (W/m ² K)	K _{xA} (kmol/m ² s)	% REM (* 10 ¹⁴)	dR (* 10 ⁹)	h (W/m ² K)	K _{xA} (kmol/m ² s)	% REM (* 10 ¹²)	dR (* 10 ⁸)	h (W/m ² K)	K _{xA} (kmol/m ² s)	% REM (* 10 ¹²)	dR (* 10 ⁸)
40	838	0,0028	8,35	-5,98	3423	0,0116	1,56	-2,03	7857	0,0267	8,76	-4,37
50	974	0,0033	10,1	-7,53	3668	0,0125	1,60	-2,52	8048	0,0274	8,23	-5,33
60	1053	0,0036	10,7	-8,90	3838	0,0131	1,60	-3,03	8090	0,0277	7,58	-6,25
70	1097	0,0037	10,5	-10,10	3958	0,0136	1,58	-3,54	8236	0,0284	7,30	-7,29
80	1119	0,0039	10,5	-11,30	4078	0,0141	1,58	-4,09	8808	0,0306	7,91	-8,81
90	1138	0,0040	10,4	-12,50	4021	0,0141	1,47	-4,48	9111	0,0318	8,15	-10,20
100	1165	0,0041	10,6	-13,90	4042	0,0142	1,45	-4,98	8814	0,0311	7,45	-10,60

Fonte: Autora.

Tabela 7 - Valores dos parâmetros da simulação da incrustação da β -lactoglobulina no pH 6,0.

T (°C)	Escoamento Laminar				Escoamento Transiente				Escoamento Turbulento			
	H (W/m ² K)	K _{xA} (kmol/m ² s)	% REM (* 10 ¹⁴)	dR (* 10 ⁹)	h (W/m ² K)	K _{xA} (kmol/m ² s)	% REM (* 10 ¹²)	dR (* 10 ⁸)	h (W/m ² K)	K _{xA} (kmol/m ² s)	% REM (* 10 ¹²)	dR (* 10 ⁸)
40	728	0,0025	6,28	-4,12	3494	0,0119	1,63	-1,50	7702	0,0267	8,41	-3,05
50	821	0,0028	7,10	-5,09	3660	0,0125	1,60	-1,91	8106	0,0274	8,35	-4,04
60	934	0,0032	8,35	-6,38	3783	0,0129	1,55	-2,35	8457	0,0277	8,30	-5,10
70	1080	0,0037	10,40	-8,13	3860	0,0133	1,50	-2,79	8620	0,0284	8,01	-6,14
80	1124	0,0039	10,60	-9,37	3995	0,0139	1,51	-3,03	8603	0,0306	8,03	-7,31
90	1094	0,0038	9,56	-9,49	4124	0,0144	1,55	-3,86	9111	0,0318	7,25	-8,08
100	1097	0,0039	9,39	-1,40	4075	0,0144	1,48	-4,27	8827	0,0311	7,47	-9,35

Fonte: Autora.

Tabela 8 - Valores dos parâmetros da simulação da incrustação da β -lactoglobulina no pH 6,8.

T (°C)	Escoamento Laminar				Escoamento Transiente				Escoamento Turbulento			
	H (W/m ² K)	K _{xA} (kmol/m ² s)	% REM (* 10 ¹⁴)	dR (* 10 ⁹)	h (W/m ² K)	K _{xA} (kmol/m ² s)	% REM (* 10 ¹²)	dR (* 10 ⁸)	h (W/m ² K)	K _{xA} (kmol/m ² s)	% REM (* 10 ¹²)	dR (* 10 ⁸)
40	618	0,0020	4,49	-2,09	3079	0,0101	1,40	-0,55	7859	0,0267	8,76	-1,09
50	679	0,0023	4,82	-2,65	3645	0,0124	1,58	-0,99	8132	0,0277	8,40	-1,99
60	748	0,0026	5,30	-3,37	3804	0,0130	1,57	-1,41	8416	0,0288	8,22	-2,97
70	828	0,0029	6,01	-4,28	3969	0,0138	1,58	-1,88	8680	0,0299	8,13	-4,03
80	924	0,0032	7,07	-5,46	4060	0,0141	1,56	-2,36	9093	0,0315	8,44	-5,27
90	1044	0,0036	8,67	-7,03	4164	0,0146	1,58	-2,89	9220	0,0322	8,36	-6,55
100	1160	0,0041	10,50	-8,87	4123	0,0145	1,51	-3,33	9396	0,0311	8,49	-7,71

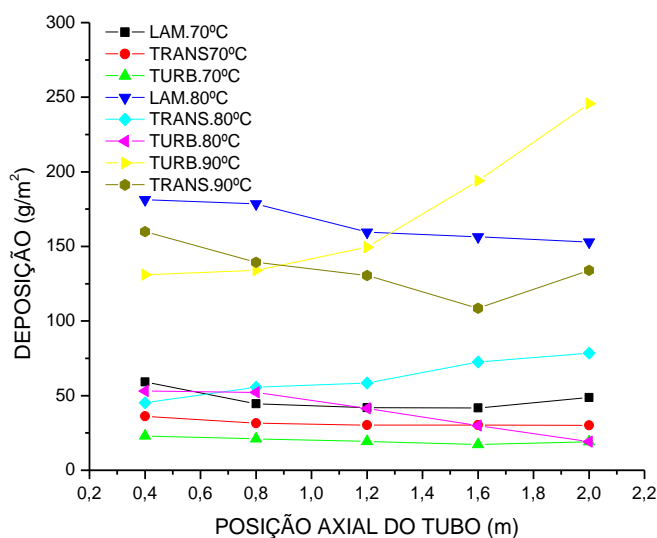
Fonte: Autora.

Os resultados apresentados nas tabelas anteriores estão de acordo com as observações feitas por Georgiadis et al (2004) de que a taxa de remoção do depósito incrustante está diretamente proporcional à vazão mássica com que o produto escoar. Jun & Puri (2006) também chegaram a esta conclusão, quando desenvolveram um algoritmo de modelagem e simulação da deposição proteica nas paredes de um pasteurizador de leite a placas. Conclusões semelhantes foram alcançadas por Rezaei et al. (2014) ao investigar a velocidade do fluxo cruzado no desempenho das membranas de microfiltração para o tratamento do soro de leite: um aumento no número de Reynolds leva ao aumento da mistura que, por sua vez, reduz a espessura da camada limite de concentração.

1.5.4 Medidas da deposição proteica no trocador de calor

Os resultados da deposição proteica, para cada condição de temperatura e vazão mássica, estão expressos na Figura 32, mostrando que a quantidade de material depositado aumenta, para maiores valores na temperatura de entrada do leite e para menores valores na vazão mássica. Isto pôde ser comprovado observando-se certa diminuição da vazão mássica do leite, a qual foi medida em intervalos de uma hora, para cada condição de temperatura e vazão mássica.

Figura 32 - Deposição proteica nas diferentes condições de temperatura e vazão mássica.



Fonte: Autora.

Dos resultados presentes na Figura 32, observa-se que, na faixa de temperatura entre 70 e 80°C, a vazão mássica influencia mais na deposição proteica, visto que a deposição foi muito mais intensa a 80°C, em condições de escoamento laminar, pois a curva de deposição, referente a esta condição encontra-se distante das curvas referentes às demais condições de escoamento.

A 90°C observa-se certa discrepância dos resultados, visto que quando o leite foi processado em condições de escoamento turbulento, a partir de uma determinada posição axial do tubo, a deposição foi mais intensa, quando comparada aos resultados referentes às condições de escoamento transiente, à mesma temperatura. Isto se deve, possivelmente ao fato de que, nestas condições de temperatura, o leite começa a entrar em ebulição; por isto, quando o produto escoar no interior da tubulação a uma vazão mássica menor, mais tempo permanece nesta temperatura e, portanto, mais produto pode ser evaporado. Isto parece razoável, visto que não foi possível processar o leite a 90°C, em condições de escoamento laminar, devido ao processo de evaporação, que ocorreu antes mesmo do leite atravessar todo o comprimento da tubulação.

O processo de incrustação também pôde ser observado pelo decréscimo da vazão mássica, durante todo o processamento, a uma determinada condição de temperatura e vazão mássica. A 70°C, sob condição de escoamento laminar, a vazão mássica de escoamento decresceu de 0,00974 para 0,0062 Kg/s, correspondendo a uma redução de 36% na vazão mássica. A 80°C, para as mesmas condições de escoamento, tal decréscimo foi de 47%, ao longo de todo o processo de pasteurização. A 90°C não foi possível o processamento, para esta condição de escoamento (laminar), possivelmente pelo fato de a vazão mássica ser muito baixa e, para temperaturas muito elevadas, o leite não escoar.

Para condições de escoamento transiente e turbulento foi possível processar o leite a 90°C, mas o depósito incrustante, nestas condições de temperatura, ocupou toda a área transversal do tubo em 1,5 e 2 horas de processo, para condições de escoamento transiente e turbulento, respectivamente. Este resultado converge com o da solubilidade proteica (item 5.2), visto que o decréscimo no seu valor foi mais acentuado quando a temperatura da solução proteica variou de 80 para 90°C.

Para temperaturas de 70 e 80°C também pode-se observar decréscimo na vazão mássica, sendo que tal decréscimo foi mais intenso para a vazão mássica correspondente ao escoamento laminar, e a 80°C. Em condições de escoamento turbulento o decréscimo na vazão foi mais ameno ao longo do processo, em ambas as temperaturas. Isto ocorre pelo fato

de que, no escoamento turbulento a taxa de remoção dos depósitos incrustantes é mais intensa, resultando em menor quantidade de proteínas aderidas à superfície.

O tempo necessário para pasteurizar os 250 litros de leite foi diferente, para cada vazão mássica. A tabela a seguir apresenta os dados do tempo de processamento, para cada temperatura e cada tipo de escoamento.

Tabela 9 - Tempo do processamento, nas diferentes condições de processo.

PROCESSO	ESCOAMENTO	ESCOAMENTO	ESCOAMENTO
	LAMINAR	TRANSIENTE	TURBULENTO
70°C	9,5 horas	6,5 horas	3,5 horas
80°C	11,0 horas	7,0 horas	3,5 horas
90°C	Não foi possível processar, devido à evaporação do leite.	O depósito ocupou toda a região transversal do tubo após 1 hora de processo	O depósito ocupou toda a região transversal do tubo após 2 horas de processo

Fonte: Autora.

Com base nos resultados obtidos, pode-se chegar à conclusão de que, apesar de ter ocorrido certa deposição em toda a extensão do tubo, nas temperaturas de 70 e 80°C, para qualquer vazões correspondentes a escoamentos transiente e turbulento, o tempo de processamento foi insuficiente para que a proteína depositada reduzisse o diâmetro inicial do tubo em 30%, e isto está de acordo com vários autores que, a partir de experiências cotidianas com a manipulação do leite cru em pasteurizadores, afirmam que o tempo mínimo de processamento para que haja tal redução no diâmetro do tubo é de 06 horas. Por outro lado, quando o leite foi processado a 90°C, o processo precisou ser interrompido, visto que o depósito proteico ocupou toda a posição radial do tubo após 120 e 90 minutos em condições de escoamento turbulento e transiente, respectivamente.

Comparando os resultados experimentais com os obtidos no item 5.3 observa-se grande convergência destes com aqueles obtidos no algoritmo, em relação às diferentes condições de temperatura. Por outro lado, nos gráficos referentes à simulação da deposição proteica, o tempo necessário para a camada incrustada ocupar 30% do diâmetro do tubo foi menor para vazões de entrada maiores, devido ao aumento dos coeficientes de transferência de calor e massa com a turbulência, possivelmente devido à hipótese do regime permanente.

1.6 CONCLUSÕES

Do estudo da solubilidade das proteínas presentes no soro do leite, pode-se concluir que:

- tanto a temperatura quanto o pH influenciaram na solubilidade das proteínas, havendo evidências de interação entre estas duas variáveis;
- os valores da solubilidade proteica foram mínimos no pH próximo ao ponto isoelétrico das proteínas nele presentes.

A partir da análise do fenômeno de incrustação, pode-se concluir que:

- o processo de incrustação não ocorre à taxas constantes, acelerando-se de acordo com o tempo;
- a quantidade do depósito em regiões mais próximas à entrada do tubo é maior quando a temperatura de entrada do fluido é mais elevada;
- a deposição foi mais acentuada na região de alimentação do tubo do que na sua saída, já que a redução do diâmetro ocorreu mais rapidamente nesta região;
- o tempo necessário para a camada incrustada ocupar 30% do diâmetro do tubo foi menor para vazões de entrada maiores, devido ao aumento dos coeficientes de transferência de calor e massa com a turbulência, pois tais aumentos dos coeficientes de transferência superam os valores da porcentagem de remoção do material depositado, o qual é maior em escoamentos turbulentos;
- o algoritmo aqui desenvolvido pode ser aplicado para prever a deposição proteica no escoamento de fluidos alimentícios no interior de um tubo, sendo este programa útil no controle e automação de trocadores de calor tubulares.

1.7 RESULTADOS GERADOS COM A CONCLUSÃO DO PROJETO

O projeto concluído trouxe recursos importantes para a Universidade de Taubaté (56.865,95 + U\$6.490,00) não só pela aquisição de equipamentos e materiais, contribuindo para aumentar o patrimônio, mas principalmente pela formação de recursos humanos, em especial, os 02 alunos de iniciação científica que participaram do projeto, gerando publicações em periódicos indexados e anais de congresso.

1.7.1 Bolsas de iniciação científica vinculadas ao projeto

- Maria Thereza de Moraes Santos Gomes. Modelagem e simulação do fenômeno de incrustação das proteínas presentes no soro do leite durante o processo de pasteurização. 2007. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia de Alimentos) - Universidade de Taubaté, Bolsista Fapesp (Processo N. 2005/59551-0).
- Maria Thereza de Moraes Santos Gomes. Efeito da temperatura e do pH na solubilidade das proteínas do soro do leite. 2006. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia de Alimentos) - Universidade de Taubaté, Bolsista Fapesp (Processo N. 2005/59551-0).
- Marcel Alex Pereira. Efeito das condições de escoamento, temperatura e do pH na incrustação das proteínas do soro do leite durante a sua pasteurização. 2006. Bolsista Programa de Iniciação Científica Unitau (PIC-Unitau).

1.7.2 Publicações relacionadas com o projeto

PELEGRINE, D. H. G.; GOMES, M. T. M. S. Analysis of whey proteins solubility at high temperatures. **International Journal of Food Engineering**, Samsun, v. 8, p. 875-886, 2012.

PELEGRINE, D. H.G.; GOMES, M. T. M. S. Solubility of white egg proteins: effect of pH and temperature. **International Journal of Food Engineering**, Samsun, v. 8, p. 412, 2012.

PELEGRINE, D. H. G. ; GOMES, M. T. M. S.; GASPARETTO, C. A. Milk Protein Fouling in Tubular Heat Exchanger: temperature and Flowing Effects. **Revista de Ciência & Tecnologia**, Piracicaba, v. 29/30, p. 89-100, 2009.

PELEGRINE, D.H.G.; GOMES, M.T.M.S. Whey proteins solubility curves at several temperature values. **Revista de Ciências Exatas e Naturais**, Guarapuava, v. 30, p. 17-25, 2008.

PELEGRINE, D. H. G.; GOMES, M. T. M. S; GONÇALVES, R. H. Comparação entre a

influência da temperatura e pH na solubilidade das proteínas do soro do leite e da clara do ovo. In: VII BRAZILIAN MEETING ON CHEMISTRY OF FOOD AND BEVERAGES, 7., 2008, Lorena. **Anais...** Lorena: Escola de Engenharia de Lorena, 2008.

PELEGRINE, D. H. G.; GOMES, M. T. M. S.; OLIVEIRA, K. F. Whey protein fouling in a tubular heat exchanger: effect of milk temperature and Reynolds number. In: HEAT EXCHANGER FOULING AND CLEANING, 7., 2007, Tomar. **Anais...** Tomar: University of Stuttgart, 2007.

PELEGRINE, D. H. G.; GOMES, M. T. M. S. Whey proteins solubility as temperature and pH function. In: INTERAMERICAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING, 22., 2006, Buenos Aires. **Anais....** Buenos Aires: Interamerican Confederation of Chemical Engineering, 2006.

PELEGRINE, D. H. G.; GOMES, M. T. M. S. Análise da solubilidade das proteínas presentes no soro do leite: influência da temperatura e do pH. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS, 7., 2007, Campinas. **Anais...** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2007.

PELEGRINE, D. H. G.; GOMES, M. T. M. S. Influência da temperatura e do pH na deposição proteica durante a pasteurização do leite. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS, 7., 2007, Campinas. **Anais...** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2007.

REFERÊNCIAS

- AMSTALDEN, L. C. **Estudo da deposição de hesperidina em evaporadores da indústria de cítrus**. 1996. 97 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- A.O.A.C. **Official methods of analysis**. Washington: Sidney Willians, 1980.
- BELMAR, M. T. et al. The effect of Reynolds number and fluid temperature in whey protein fouling. **Journal of Food Engineering**, California, v. 19, n. 2, p. 119-139, 1993.
- BELMAR, M. T.; FRYER, P. J. Preliminary stages of fouling from whey protein solutions. **Journal of Dairy Research**, Missouri, v. 60, n. 4, p. 467-483, 1993.
- BIRD, R. B.; STEWARD, W. C.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1960.
- BLIGH, E. G., DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification, **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v. 37, p. 911-917, 1959.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. Campinas: Varela, 1989.
- BORDERÍAS, A. J.; MONTERO, P. Fundamentos de la funcionalidad de las proteínas en alimentos. **Revista Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, Valencia, v. 28, n. 2, p. 159-169, 1988.
- BOUVIER, L. et al. CFD model tool to simulate b-lactoglobulin heat induced denaturation and aggregation in a plate heat exchanger. **Journal of Food Engineering**, California, v. 136, p. 56-63, 2014.
- BOXLER, C.; AUGUSTIN, W.; SCHOLL, S. Composition of milk fouling deposits in a plate heat exchanger under pulsed flow conditions. **Journal of Food Engineering**, California, v. 121, p. 1-8, 2014.
- BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)**. Resolução RDC nº 267, de 25 de setembro de 2003. Aprovar Regulamento Técnico de Boas Práticas de Fabricação para estabelecimentos industrializadores de gelados comestíveis. 2003. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/388704/RDC_N_267.pdf/6bbd5fab-2c85-4b80-9c0b-1ad6ea42d5c0
- CALVO, M. M.; RAFAEL, D. Deposit formation in a heat exchanger during pasteurization of CO₂-acidified milk. **Journal of Dairy Research**, Missouri, v. 62, n. 4, p. 641-644, 1995.
- CANDIDO, L. M. B. **obtenção de concentrados e hidrolisados protéicos de tilápia do nilo (Oreochromis Niloticus): composição, propriedades nutritivas e funcionais**. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

CLEAVER, J. W.; YATES, B. Mechanism of detachment of colloidal particles from flat substrate in a turbulent flow. **Journal of Colloid Interface Science**, Copenhagen, v. 44, p. 464–474, 1973.

CHANGANI, S. D.; BELMAR-BEINY, M. T.; FRYER, P. J. Engineering and chemical factors associated with fouling and cleaning in milk processing. **Experimental Thermal and Fluid Science**, Eindhoven, v. 14, n. 4, p. 392-406, 1997.

CHEN, C. S. Physical and rheological properties of fruit juices. In: **Fruit juice processing technology**. New York: Auburndale Agscience, 1993. p.56-82.

DODEJA, A. K.; SARMA, S. C.; ABICHANDANI, H. Heat transfer during evaporation of milk to high solids in thin film scraped. **Journal of Food Process Engineering**, Ohio, v. 12, n. 3, p. 211-225, 1990.

FICKAK, A.; RAISI, A.; CHEN, X. D. Effect of whey protein concentration on the fouling and cleaning of a heat transfer surface. **Journal of Food Engineering**, California, v. 104, p. 323-326, 2011.

GEORGIADIS, M. C.; ROTSTEIN, G. E.; MACHIETTO, S. Modelling and simulation of shell and tube heat exchanger under milk fouling. **AIChE Journal**, Colorado, v. 44, n. 4, p. 959-966, 1998.

GOMES, M. T. M. S.; PELEGRINE, D. H. G. Solubility of egg white proteins: Effect of pH and temperature. **International Journal of Food Engineering**, Samsun, v. 8, n. 3, p. 35-43, 2012.

GOODE, K. R. et al. Fouling and cleaning studies in the food and beverage industry classified by cleaning type. **Comprehensive Reviews in Food Science and Safety**, Pennsylvania, v. 12, p. 121-142, 2013.

GRANT, C. S.; WEBB, G. E.; JEON, Y. W. A noninvasive study of milk cleaning processes: calcium phosphate removal. **Journal of Food Process Engineering**, Ohio, v. 20, n. 2, p. 197-230, 1997.

GRIJSPEERDT, K.; HAZARIKA, B.; VUCINIL, D. Application of computational fluid dynamics to model the hydrodynamics of plate heat exchanger for milk processing. **Journal of Food Engineering**, California, v. 57, n. 7, p. 237-242, 2003.

HALLASTROM, B.; KJOLDEBRAND, C. H. S.; TRAGARDH, C. H. **Heat Transfer and Food Products**. Great Britain: Elsevier Applied Science, 1988.

HINKOVA, A. A. et al. Potential of membrane separation processes in cheese whey fractionation and separation. **Process Engineering Journal**, Annaba, v. 42, p. 425–1436, 2012.

INCROPERA, F. I.; DEWITT, D. P. **Fundamentos da transferência de calor e de massa**. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1998.

JELÉN, P.; RATTRAY, W. Thermal denaturation of whey proteins. In: _____. **Heat-induced changes in milk**. Brussels: IDF, 1995. p. 66-85.

JUN, S.; PURI, V. M. A 2 D dynamic model for fouling performance of plate heat exchangers. **Journal of Food Engineering**, California, v. 75, n. 3, p. 364-374, 2006.

KAKALIS, L. T.; REGENSTEIN, J. M. Effect of pH and salts on the solubility of egg white protein. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 51, n. 6, p. 1445-1455, 1986.

KAKÇ, S.; LUI, H.; PRAMUANJAROENKI, J. A. **Heat exchanger: selection, rating and thermal design**. 3. ed. USA: CRC Press, 2012.

KIM, J. C. Milk protein/stainless steel interaction relevant to the initial stage of fouling in thermal processing. **Journal of Food Process Engineering**, Ohio, v. 21, n. 5, p. 369-386, 1998.

KON, S. K. **Milk and milk products in human nutrition**. Rome: FAO Nutritional Studies, 1972.

LALANDE, M.; TISSIER, J. P.; CORRIEU, G. Fouling of the plate heat exchanger used in ultra-high-temperature sterilisation of milk. **Journal of Dairy Research**, Missouri, v. 51, n. 4, p. 557-568, 1984.

LANGENDORFF, V. et al. Casein micelle/iota carragenan interactions in milk: influence of temperature. **Food Hydrocolloids**, St Asaph, v. 13, n. 1, p. 211-218, 1999.

LEIDENS, N. **Concentração das proteínas do soro de leite de ovelha por ultrafiltração e determinação das propriedades funcionais dos concentrados proteicos**. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

LEHNER, A. et al. Biofilm formation, extracellular polysaccharide production and cell-to-cell signalling in various *Enterococcus sakazakii* strains: aspects promoting environmental persistence. **Journal of Food Protection**, Michigan, v. 68, p. 2276-2294, 2005.

LEWIS, H. J.; DEETH, H. C. **Heat treatment of milk in milk processing and quality management**. United Kingdom: Wiley Blackwell, 2009.

LING, A.C.; LUND, D. B. Fouling of heat transfer surfaces by solutions of egg albumin. **Journal of Food Protection**, Michigan, v. 41, n. 3, p. 187-194, 1978.

LUND, D. B.; BIXBY, D. Fouling of heat exchange surfaces by milk. **Process Biochemistry**, Shanghai, v. 10, n. 9, p. 52-55, 1975.

MAGALHÃES, K. A.; CAMPOS, R. T. Eficiência técnica e desempenho econômico de produtores de leite no estado do Ceará. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Maringá, v. 44, n. 4, p. 695-711, 2006.

MANN, B.; MALIK, R. C. Studies on some functional characteristics of whey protein-

polysaccharide complex. **Journal of Food Science and Technology**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 202-206, 1996.

MARNER, W. J.; SUITOR, J. W. Fouling with convective heat transfer. In:____. **Handbook of single-phase convective heat transfer**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1987.

MARTINS, E. S. et al. Characterization of *Bacillus thuringiensis* isolates toxic to cotton boll weevil (*Anthonomus grandis*). **Biological Control**, Texas, v. 40, p. 65–68, 2007.

MINE, Y. Effect of pH during the dry heating on the gelling properties of egg white proteins. **Food Research International**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 155-161, 1996.

MORR, C. V. et al. A collaborative study to develop a standardised food protein solubility procedure. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 50, n. 6, p. 1715-1718, 1985.

MORRISSEY, P. A.; MULVIHILL, D. M.; O'NEILL, M. O. Functional Properties of Muscle Proteins. In:____. **Developments in food proteins**. London: Blackie Academic & Professional, 1982. p.195-256.

MURRAY, B. S.; DESHAIRES, C. Monitoring protein fouling of metal surfaces via a quartz crystal microbalance. **Journal of Colloid and Interface Science**, Copenhagen, v. 227, n. 1, p. 32-41, 2000.

MUTILANGI, W. R. M.; KILARA, A. Functional properties of heat-denatured whey protein. I Solubility. **Milchwissenschaft**, Kempten, v. 40, n. 6, p. 338-340, 1985.

NAKAI, S.; CHAN, L. Structure modification and functionality of whey proteins: quantitative structure-activity relationship approach. **Journal of Dairy Science**, Missouri, v. 68, n. 10, p. 2763-2772, 1985.

OSTROV, I. et al. Development of a Method to Determine the Effectiveness of Cleaning Agents in Removal of Biofilm Derived Spores in Milking System. **Frontiers in Microbiology**, Richland, v. 7, p. 1498-1509, 2016.

PATERSON, W. R.; FRYER, P. J. A reaction engineering approach to the analysis of fouling, **Chemical Engineering Science**, Adelaide, v. 43, n. 7, p. 1714-1717, 1988.

PELEGRINE, D. H. G.; GASPARETTO, C. A. Estudo da solubilidade das proteínas presentes no soro de leite e na clara de ovo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 5, n. 1, p. 57-65, 2003.

PELEGRINE, D. H. G.; GASPARETTO, C. A. Whey proteins as function of temperature and pH. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technology**, Georgia, v. 38, n. 1, p. 77-80, 2005.

PELEGRINE, D. H. G.; GASPARETTO, C. A. A comparative study between ovalbumin and lactoglobulin fouling in a tube hot surface. **Journal of Food Engineering**, California, v. 73, n. 4, p. 394-401, 2006.

PELEGRINE, D. H. G.; GOMES, M. T. M. S. Analysis of Whey Proteins Solubility at High Temperatures. **International Journal of Food Engineering**, Samsun, v. 8, n. 3, p. 23-31,

2012.

PELEGRINE, D. H. G. **Análise da incrustação da β -lactoglobulina e da ovoalbumina na superfície aquecida de um tubo.** Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

PEREIRA, R. N.; VICENTE, A. A. Environmental impact of novel thermal and non-thermal technologies in food processing. **Food Research International**, Campinas, v. 43, n. 7, p. 1936-1943, 2010.

PETERMEIER, H. et al. Hybrid model of the fouling process in tubular heat exchangers for the dairy industry. **Journal of Food Engineering**, California, v. 55, n. 1, p. 9-17, 2002.

RAO, M. Rheology of liquid foods. **Journal of Texture Studies**, Ohio, v. 8, n. 2, p. 135-168, 1977.

REITZER, B. J. Rate of scale formation ion tubular heat exchangers. **Industrial & Engineering Chemistry**, Pennsylvania, v. 3, n. 4, p. 345-348, 1964.

REZAEI, H.; ASHTIANI, Z.; FOULADITAJAR, A. Fouling behavior and performance of microfiltration membranes for whey treatment in steady and unsteady-state conditions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 530-518, 2014.

SANDU, C.; LUND, D. Fouling of heat transfer equipment by food fluids: computacional models. **Food Process Engineering**, Mexico, v. 78, n. 218, p. 12-30, 1982.

SARKAR, B. P.; SINGH, B. P. N.; NARAIN, M. Milk scale deposition on heated surface under laminar flow. **Journal of Food Science and Technology**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 73-77, 1987.

SINGH, R. P.; HELDMAN, D. R. **Introduction to food engineering**. 3. Ed. New York: Academic Press, 2003.

SIQUEIRA, L. V.; GUTIERREZM C. G. C. C. Estudo experimental de incrustação em trocadores de calor no processo de pasteurização do leite. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11., 2015, Campinas. **Anais....** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2015. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeqic2015/381-33993-261174.pdf>

SISSON, L. E.; PITTS, D. R. **Fenômenos de transporte**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1988.

SOOD, S. M.; SIDHU, K. S.; DEWAN, R. K. Voluminosity of bovine and buffalo casein micelles at different temperatures. **Milchwissenschaft**, Kempten, v. 31, n. 8, p. 470-473, 1976.

STEINHAGEN, H. M.; ZHAO, Q. Investigation of low fouling surface alloys made by ion implantation technology. **Chemical Engineering Science**, Adelaide, v. 52, n. 19, p. 3321-

3332, 1997.

VAN BOEKEL, M. A. J. S.; WALSTRA, P. Use of kinetics in studying heat-induced changes in foods. In: FOX, P. F. (Ed.). **Heat induced changes in milk**. London: International Walstra, 1995. p. 22-50.

VEISSEYRE, R. **Lactologia tecnica**. Espanha: Acribia Zaragoza, 1972.

VISSER, J.; JEURNINK, T. J. M. Fouling of heat exchangers in the dairy industry. **Experimental Thermal and Fluid Science**, Ontario, v. 14, n. 4, p. 407-424, 1997.

VOJDANI, F. Solubility. In: Hall, G. M. (Ed.). **Methods of testing protein functionality**. London: Blackie Academic & Professional, 1996. p. 11-60,

WIT, J.N. Functional Properties of Whey Proteins. In: FOX, P. F. (Ed.). **Developments in dairy chemistry-4**. London: Elsevier Applied Science, 1989. p. 285-321.

WONG, W.S.; CAMIRON, W.M.; PAVLATH, A.E. Structures and functionality of milk proteins. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Amherst, v. 36, n. 8, p. 807-844, 1999.

2 PARTE II: GELEIA DE MIRTILO: CORRELAÇÃO DA TEXTURA E ATIVIDADE DE ÁGUA COM OS PARÂMETROS SENSORIAIS

RESUMO

A proposta do presente trabalho inclui o desenvolvimento de oito formulações da geleia de mirtilo, a partir da fruta da espécie *Rabbiteye* (variedades *Clímax* e *Powder Blue*). Para a formação do gel, foram utilizadas: pectina ATM sintética (F1), pectina extraída da casca do maracujá (F2), pectina BTM sintética (F3), e uma mistura de pectina BTM associada com gomas xantana e carragena (F4). Foram realizados testes sensoriais no produto acabado, sendo avaliados os atributos sabor, cor, textura e aparência. De acordo com os resultados dos testes sensoriais e da tabela Anova, pode-se concluir que as duas formulações mais aceitas foram: F2 e F4 (para a variedade *Clímax*), F1 e F4 (para a variedade *Powder Blue*). Portanto, estas formulações foram avaliadas quanto ao pH, teor de sólidos solúveis totais ($^{\circ}$ Brix), acidez, atividade de água, açúcares totais e redutores e antocianinas totais, a partir do primeiro dia de armazenamento da geleia e após 30, 90 e 120 dias, para verificar o efeito do tempo nas características da mesma. O processamento da geleia diminuiu o teor de antocianinas (cerca de 57% para formulações convencionais e 35% para produtos *light*), porém, a geleia ainda pode ser considerada fonte desse composto. Durante o armazenamento, após 30 dias, houve diminuição significativa nos teores de antocianina nas geleias, com exceção daquelas com maiores teores de açúcar. Comparando-se os teores de antocianina no tempo zero e após 120 dias de estocagem, verifica-se que a diminuição da concentração do pigmento foi maior nos produtos da fruta de variedade *Clímax* (aproximadamente de 44%). Após 30 dias de estocagem, a porcentagem de acidez, o pH, atividade de água, umidade e o teor de sólidos solúveis mantiveram-se constantes.

PALAVRAS CHAVE: Mirtilo, Geleia, Reologia, Análise Sensorial, Armazenamento.

ABSTRACT

The proposal of present research includes eight Blueberry jam formulations, from *Rabbiteye* species (*Climax* and *Powder Blue* varieties). For gelling, four formularizations were used: synthetic ATM pectin (F1), pectin obtained from passion fruit skin extraction (F2), synthetic BTM pectin (F3), and synthetic BTM pectin mixed with gums mixture (F4). Product Sensorial tests were performed and sensorial attributes evaluated were flavor, color, texture and appearance. According with sensorial tests and the Anova results, it could be concluded that the two more accepted formularizations were: F2 and F4 (For *Climax* variety) and F1 e F4 (for *Powder Blue* variety). Therefore, these formulations were evaluated for pH, total soluble solids, acidity, water activity, total and reducing sugars, total and anthocyanins, from the first day of storage and after 30, 90 and 120 days to analyze the time effect on jam characteristics. Jam processing reduces anthocyanins content (about 57% for conventional formulations and 35% for *light* jam); however, the jam may still be considered anthocyanins source, owing to the high content even after processing. After 30 storage days a significant decrease on jam anthocyanin levels was observed, except the products with higher sugar contents. Comparing the anthocyanin levels at time zero and after 120 days of storage, it appears that the decrease in pigment concentration was higher in the *Climax* variety (approximately 44%). After 30 days of storage, the percentage of acidity, pH, water activity, moisture and soluble solids content remained constant.

KEY-WORDS: Blueberry, Jam, Rheology, Sensorial Analysis, Storage.

2.1 INTRODUÇÃO

A fruticultura brasileira, direcionada para os mercados interno e externo, tem proporcionado ao país negócios que envolvem alguns milhões de dólares, milhares de empregos, inclusão social de homens e mulheres ao longo da cadeia produtiva, aproveitando-se do cenário mercadológico altamente promissor (Antunes et al., 2007).

As pequenas frutas vêm despertando a atenção dos produtores e do mercado consumidor mundial e, dentre essas encontra-se o mirtilo (*Vaccinium ashei*), que tem se destacado devido ao grande interesse do mercado consumidor, tanto no mercado interno quanto no externo, às propriedades funcionais (alto teor de antocianina), ao sabor e cor atraentes, seu elevado valor agregado e à ampla possibilidade de industrialização (Haminiuk, 2005; Antonioli et al., 2011; Castagnini et al., 2017).

O Brasil é um país com grandes potencialidades para a cultura do mirtilo, pois a espécie apresenta algumas vantagens comparativas que podem representar ganhos expressivos ao produtor, destacando-se a adaptação do cultivo a pequenas áreas, especialmente devido à elevada exigência de mão-de-obra para manejo e colheita e o grande interesse do mercado consumidor, tanto o amplo mercado interno quanto o atendimento na entressafra do mercado externo (Erig et al., 2005; Silveira et al., 2011).

Segundo Reque et al. (2014), por envolver consumidores de diversos níveis econômicos, a fruta atinge valores interessantes no mercado externo, representando uma boa alternativa e que deve ser melhor avaliado pela cadeia produtiva da fruticultura.

Por outro lado, um dos grandes problemas do comércio do mirtilo é a sua característica de alta perecibilidade, mesmo sob refrigeração. É neste contexto que surgem diversas tentativas em se reduzir os desperdícios resultantes desta grande perecibilidade do produto; dentre estas, destaca-se a produção dos derivados da fruta, sendo a geleia uma das de maior importância comercial pois, além de preservar grande parte de suas propriedades, trata-se de um produto apreciado por todo o mundo (Guilherme et al., 2012; Goldmeyer et al., 2014; Schafaschek et al., 2016; Curi et al., 2017).

Para a pesquisa e desenvolvimento de novos produtos, somente a economia gerada devido à diminuição dos desperdícios, através da utilização, das frutas que não foram consumidas, para a fabricação de geleias, já é motivo suficiente para incentivar o desenvolvimento de uma metodologia à qual visa o aproveitamento deste fruto.

Apesar de a literatura científica disponibilizar alguns estudos envolvendo a

estabilidade de compostos fenólicos em geleias de mirtilo (Brownmiller et al., 2008; Scibisz e Mitek, 2009; Howard et al., 2010; Guimarães et al., 2014), há poucos estudos sobre a efeito do tempo de armazenamento nas propriedades reológicas (ou textura) para este tipo de produto.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo geral

A proposta principal do trabalho é a de correlacionar os parâmetros sensoriais da geleia de mirtilo à medida da sua textura e atividade de água medidas, respectivamente, em texturômetro e determinador de atividade de água.

2.2.2 Objetivos específicos

Para que o objetivo geral fosse atingido, o trabalho incluiu o desenvolvimento de oito diferentes formulações da geleia de mirtilo, onde foram realizados testes sensoriais de aceitação.

Para as duas formulações mais aceitas, os produtos foram avaliados quanto ao pH, teor de sólidos solúveis, acidez, atividade de água e antocianinas totais, a partir do primeiro dia de armazenamento da geleia e após 30, 90 e 120 dias, para verificar o efeito do tempo nas características da mesma.

2.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.3.1 A cultura do mirtilo

O mirtilo (*Vaccinium ashei*) é uma fruta nativa da América do Norte, especificamente Estados Unidos e Canadá, onde a exploração comercial é altamente significativa. No Brasil a cultura apresenta expressão comercial nos estados da região sul e nas regiões de elevada altitude dos estados de São Paulo e Minas Gerais. A espécie apresenta algumas vantagens comparativas que podem representar ganhos expressivos aos produtores. Dentre estas vantagens destacam-se a adaptação do cultivo a pequenas áreas, especialmente devido à elevada exigência de mão-de-obra para manejo e colheita, o grande interesse do consumidor, tanto o amplo mercado interno quanto o atendimento na entressafra do mercado externo, as propriedades funcionais que servem de base para estratégias de marketing, os poucos problemas fitossanitários atuais (função da pequena área cultivada), o elevado valor agregado da fruta e a ampla possibilidade de industrialização na forma de geleias, sucos, frutas congeladas, polpas e licores (Antoniolli et al., 2011; Silveira et al., 2011; Reque et al., 2014).

Cultura até pouco tempo quase desconhecida do produtor, do consumidor e até mesmo da maioria dos técnicos brasileiros, o mirtilo vem tornando-se cada vez mais popular. Também conhecido como *blueberry* em inglês ou *arádano* em espanhol, esta espécie apresenta como um dos grandes atrativos os seus atributos nutracêuticos, devido à presença de antioxidantes (antocianinas e compostos fenólicos). Esses compostos atuam neutralizando radicais livres que prejudicam o sistema imunológico e que conduzem a muitas doenças degenerativas (Clifford, 2000; Clifford & Scalbert, 2000; Zou & Hou, 2017; Avram et al., 2017). A riqueza dos pigmentos antocianos do mirtilo, seu sabor único e sua cor inconfundível são fatores que atraem diretamente o consumidor (Hoffmann and Antunes, 2004). Por outro lado, as antocianinas são muito instáveis e sua concentração pode variar durante o período de estocagem (Bobbio & Bobbio, 2001).

Koponen et al. (2007) investigaram o conteúdo de antocianinas de mirtilo da Finlândia em aproximadamente 218,5 mg/ 100 g de fruta fresca. Alguns estudos apontam que a variedade *Rabbitye* (*Vaccinium ashei* *reade*) apresenta maior teor de antocianina (Kalt et al. 1999; Moyer et al., 2002; Sellapan et al., 2002). A concentração desses compostos na fruta pode ser influenciada por fatores genéticos, condições climáticas, condições pós-colheita e maturação (Moyer et al., 2002; Koponen et al., 2007; Kaume et al., 2012).

Connor et al. (2002) investigaram a atividade antioxidante e o teor de fenólicos totais e de antocianinas de nove cultivares de mirtilo (*Vaccinium L. sp*) durante o período de estocagem a 5° C, sendo observado que apenas um dos cultivares teve um aumento do teor de antocianinas e fenólicos totais, sendo que os demais apresentaram diminuição desses compostos durante o armazenamento. Kalt *et.al* (1999) estudaram a variação das antocianinas em mirtilos das variedades *Highbush* (*Vaccinium corymbosum L.*), *Lowbush* (*Vaccinium angustifolium Aiton.*) durante 8 dias de estocagem em diferentes temperaturas (0, 10, 20 e 30°C), sendo observado que somente na variedade *Highbush* o teor de antocianinas totais foi significativamente afetado com a temperatura e o tempo de estocagem, havendo um aumento na fruta estocada a 20°C. Essas variações de antocianina durante o armazenamento podem estar relacionadas ao fato da temperatura poder afetar o metabolismo de compostos fenólicos. Estes autores verificaram, ainda, que há uma grande correlação entre os teores de compostos fenólicos totais e de antocianinas e a atividade antioxidante.

Visto que a cultura do mirtilo tem grande potencial no Brasil (especificamente na região da Serra da Mantiqueira, próxima ao Vale do Paraíba onde se encontra a Universidade de Taubaté) e as dificuldades para conservação dessa fruta, conseqüentemente há grande expectativa para o desenvolvimento de novos processos para conservação local (junto ao produtor) de frutas (Guimarães et al., 2014).

2.3.2 Geleia

As Normas Técnicas Relativas a Alimentos e Bebidas, constantes da Resolução nº 12 de 24 de julho de 1978, estabelece que geleia de fruta é o produto obtido pela cocção de frutas, inteiras ou em pedaços, polpa ou suco de fruta, com açúcar e água e concentrado até a consistência gelatinosa, podendo sofrer a adição de glicose ou açúcar invertido (Brasil, 2007). Ela não pode ser colorida nem aromatizada artificialmente, sendo tolerada a adição de acidulantes e de pectina, caso necessário, para compensar qualquer deficiência do conteúdo natural de acidez da fruta e/ou de pectina. A consistência deve ser tal que, quando extraída de seu recipiente, seja capaz de se manter no estado semissólido (Menezes et al., 2009).

As geleias de frutas podem ser consideradas como o segundo produto em importância industrial para a indústria de conservas de frutas. Nos países principalmente europeus, como é o caso da Inglaterra, assume papel de destaque tanto no consumo quanto na qualidade (Granada et al., 2004).

A pectina e o teor de ácidos constituem os elementos fundamentais necessários à formação do gel, devendo ser adicionados quando a fruta não é suficientemente rica nestes compostos. No entanto o pH ótimo para a gelificação de uma pectina dependerá do teor de açúcares (Gava, 1984; Jackix, 1988; Chen et al., 2015).

A capacidade de formar géis dos ácidos pectínicos está relacionada com o grau de polimerização, com a ausência de grupos ligados à cadeia poligalacturônica e com o conteúdo de grupos metoxílicos. A pectina é classificada em pectina de alto teor de grupos metoxílicos (ATM), quando contém acima de 50% de seus grupos carboxílicos esterificados e de baixo teor (BTM) quando somente 50% ou menos de seus grupos carboxílicos estão esterificados. As pectinas ATM formam géis em meio ácido na presença de açúcares e são as utilizadas em geleias convencionais; as pectinas BTM são capazes de formar géis com baixo teor de sólidos solúveis em presença de íons metálicos (no caso de alimentos o íon de cálcio) e são largamente usadas na produção de produtos dietéticos (Bobbio & Bobbio, 2003).

Os géis obtidos a partir de pectina de baixo teor de metoxilação podem sofrer sinérese, possuem textura frágil, turbidez, e perdas de coloração e sabor (Vendramel et al., 1997). Na tentativa de minimizar esses problemas, alguns pesquisadores tem proposto a utilização ou substituição parcial da pectina BTM por hidrocolóides (Granada et al., 2005).

Nachitigall et. al (2004) avaliaram os parâmetros físico-químicos e sensoriais de cinco formulações de geleia de amora, sendo uma convencional e quatro *light*. Nessas últimas o teor de açúcar foi reduzido em 50%, complementando-se sua doçura com edulcorante sucralose. Uma das formulações *light* foi processada com pectina BTM e as demais com pectina ATM em associação das gomas carragena e xantana na proporção 1:1 (p/p) em diferentes percentuais. Foi concluído que a formulação com 0,5% das gomas carragena e xantana (1:1, p/p) foi a mais aceita pelos degustadores.

2.3.3 Propriedades reológicas e de textura

A reologia é o estudo da mecânica da deformação permanente ou temporária dos materiais sólidos e líquidos. No processamento, os alimentos são submetidos a forças como tensão e cisalhamento durante as operações de redução de tamanho, prensagem, extrusão, aquecimento e resfriamento (Braseq, 2001).

A propriedade reológica que caracteriza um alimento líquido, como polpa de fruta, é a viscosidade, obtida em equipamentos denominados viscosímetros. A medida de viscosidade

obtida por um viscosímetro rotacional baseia-se na determinação do torque necessário para manter constante a velocidade de rotação de um corpo que se encontra em contato com o fluido em questão (Barnes et al, 1989).

Para um alimento gelatinoso, a propriedade reológica que o caracteriza é a medida da sua textura, que pode ser definida como um atributo mecânico, geométrico e de superfície de um produto que seja perceptível por meios instrumentais e sensoriais (Rosenthal, 1999). O procedimento para determinação da dureza, um dos parâmetros de textura, consiste em submeter o produto à compressão, e da análise da curva força-tempo resultante, toma-se como parâmetro a força máxima aplicada às amostras (Minim et al, 2000).

O estudo da reologia é de fundamental importância na aceitação de produtos alimentícios uma vez que está associado às propriedades sensoriais, sendo que estas características são percebidas principalmente pelos órgãos do tato (Silva et al., 2005).

A textura pode ser considerada como manifestação das propriedades reológicas do material, sendo considerada atributo importante dos alimentos, tendo em conta que afeta o processo, o armazenamento, a manipulação e a aceitação do produto pelo consumidor (Pomeranz & Meloan, 1984). O conhecimento das propriedades reológicas de alimentos semi-sólidos, como as geleias, é importante para o projeto do processo, no controle de qualidade e no desenvolvimento de novos produtos (Segura et al., 1995).

As referências mais recentes relatam como principais fatores responsáveis pelo comportamento reológico dos produtos derivados das frutas, o tipo de fruta, a temperatura e o teor de sólidos tais como açúcares, pectinas e fibras. Como todos os produtos derivados de frutas são sistemas bifásicos compostos por partículas sólidas dispersas em um meio aquoso, o comportamento reológico destes também será influenciado pela concentração, composição química, tamanho, forma e distribuição das partículas que compõem a fase dispersa (Silva et al., 2005).

2.4 MATERIAIS E METODOLOGIA

2.4.1. Processamento da geleia

Para o processamento da geleia de mirtilo, foram utilizados frutos provenientes da região de Campos de Jordão, da espécie *Rabbiteye* (variedades *Clímax* e *Powder Blue*). Para a formação do gel, foram utilizadas: pectina ATM sintética (F1), pectina extraída da casca do maracujá (F2), pectina BTM sintética (F3), e uma mistura de pectina BTM associada com gomas xantana e carragena (F4).

Logo após a colheita, os frutos foram lavados em água clorada, contendo 25 mg/L de cloro residual livre e, para a elaboração da polpa, os frutos foram despulpados em despulpadeira (Macanuda, modelo DMCI). Uma parte da polpa foi separada para avaliações químicas e físicas e o restante submetido ao processamento da geleia.

Em seguida, a geleia foi processada em tacho a vapor com agitação contínua. No preparo das geleias convencionais (adicionada de pectina ATM), a polpa já adicionada de 30% da quantidade total da sacarose foi aquecida até que tal mistura atingisse um teor de sólidos solúveis correspondente a 35°Brix (medido em refratômetro). Uma vez atingida tal consistência, adicionou-se o restante do açúcar, juntamente com a pectina já hidratada, na proporção de 150 gramas de água para cada 8 gramas de pectina sendo a mistura mantida sob aquecimento até concentração final de sólidos solúveis de 67 °Brix. Para as formulações *light*, a adição de sacarose foi 50% daquela adicionada no processamento das geleias convencionais, conforme proposto por Nachtigall et al. (2004). Para a extração da pectina da casca de maracujá, seguiu-se a metodologia proposta por Bobbio & Bobbio (2003). As formulações de geleia, para os produtos convencionais e *light*, encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Formulação das geleias para posterior análise sensorial.

	Formulação Convencional	Formulação <i>Light</i>
Polpa	58,7%	73,8
Sacarose	39,8%	24,6
Pectina	0,6%	1,11
Água (hidratação das pectinas)	0,9%	--
Goma Xantana	--	0,25
Goma Carragena	--	0,25

Fonte: Autora.

2.4.2. Análises físicas e químicas

Para verificar o efeito do armazenamento nas características da geleia, as duas formulações mais aceitas, para cada espécie da fruta, foram avaliadas quanto às propriedades físicas e químicas, a partir do primeiro dia de armazenamento da geleia e após 30, 90 e 120 dias. Os parâmetros físicos e químicos analisados foram:

1. pH (A.O.A.C., 1980 - Method 16192);
2. Sólidos solúveis totais (Adolfo Lutz, 315/IV);
3. Acidez titulável (Adolfo Lutz, 310/IV);
4. Atividade de água (em medidor da atividade de água Alpax, 650 AW) (na geleia);
5. Antocianinas totais (Lima et al, 2003);
6. Teor de açúcares totais (% em sacarose) e açúcares redutores (% em glicose) (Adolfo Lutz, 309/IV).

Para verificar os efeitos do processamento, tais análises foram feitas também na fruta fresca, com exceção da atividade de água, a qual foi substituída pelo teor de umidade (Adolfo Lutz, 309/IV).

2.4.3 Análise do comportamento reológico

Os parâmetros reológicos da geleia de mirtilo foram determinados em analisador de textura (texturômetro), marca Brookfield, modelo CT3 4500, com capacidade de carga de

4500 g, muito utilizado para a medição de parâmetros relacionados com a consistência e/ou textura dos géis.

O princípio de funcionamento do texturômetro é baseado na aplicação de uma carga sobre uma amostra, sendo tal carga é aplicada com velocidades de penetração ajustáveis, podendo operar tanto para penetração, como para tração, através de diferentes tipos de sondas, que são escolhidos de acordo com o material a ser testado e com o parâmetro de consistência e/ou textura que se deseja analisar. A sonda utilizada para medidas em géis é a cilíndrica, com 38 mm de diâmetro, onde a prova constou da penetração de 30,0 mm no produto, sendo verificada a força necessária.

Dentre as propriedades de textura, foram selecionadas, para avaliar as diferentes formulações da geleia de mirtilo, a dureza (cujo valor apresenta relação inversa com a espalhabilidade), a força adesiva e a adesividade.

2.4.4 Análise sensorial

Paralelamente às análises físico-químicas, foram realizados testes sensoriais de aceitação e intenção de compra da geleia por uma equipe não treinada de 50 julgadores. Os atributos aparência, cor, sabor e textura foram avaliados por testes afetivos através de uma escala hedônica de nove pontos. As amostras foram servidas em porções de 15g, em copos brancos codificados com algarismos de três dígitos aleatórios, sendo a ordem de apresentação devidamente balanceada. O modelo da ficha utilizada para a análise sensorial encontra-se a seguir:

1) Você está recebendo uma amostra de “*Geleia de Mirtilo*”. Por favor indique, utilizando a escala abaixo, o quanto você gostou ou desgostou da amostra em relação a:

9- Gostei extremamente

8- Gostei muito

7- Gostei moderadamente

6- Gostei ligeiramente

5- Nem gostei / Nem desgostei

4- Desgostei ligeiramente

3- Desgostei moderadamente

2- Desgostei muito

1- Desgostei extremamente

Cor: _____

Aparência: _____

Sabor: _____

Textura: _____

2) Indique na escala abaixo sua atitude se encontrasse este produto a venda. **Se eu encontrasse esta “Geleia de Mirtilo” a venda eu:**

- Certamente compraria
- Provavelmente compraria
- Tenho duvidas se compraria
- Provavelmente não compraria
- Certamente não compraria

Os resultados dos testes sensoriais foram submetidos à avaliação estatística (ANOVA), ao nível 5% de significância. Por se tratar de uma pesquisa envolvendo seres humanos, antes de se proceder com a análise sensorial, o projeto de pesquisa foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da UnitaU (CEP/UNITAU), de acordo com a declaração 0455/07.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.5.1 Resultados da análise sensorial

Os resultados da análise sensorial, avaliados a partir de dados estatísticos são mostrados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente, para as formulações preparadas a partir das variedades *Powder Blue* e *Climax*.

Tabela 11 - Resultados da análise sensorial de geleia de mirtilo da variedade *Powder Blue*.

Amostra	Cor	Aparência	Sabor	Textura
F.1	7,91 ^a	7,60 ^a	7,40 ^a	7,42 ^a
F.2	7,59 ^a	7,09 ^a	7,23 ^a	7,07 ^a
F.3	6,89 ^b	5,63 ^b	5,61 ^b	5,19 ^b
F.4	7,61 ^a	7,30 ^a	6,81 ^a	7,19 ^a
MDS	0,55	0,63	0,71	0,67

F1: geleia de mirtilo elaborada a partir da pectina ATM sintética; F2: geleia de mirtilo elaborada a partir da pectina extraída da casca do maracujá; F3: geleia de mirtilo elaborada a partir da pectina BTM sintética; F4: geleia de mirtilo elaborada a partir de e uma mistura de pectina BTM associada com gomas xantana e carragena; a,b: indicador de diferença significativa entre as diferentes formulações, para um mesmo atributo (sobrescritos diferentes indicam diferença significativa); MDS = Mínima Diferença Significativa.

Fonte: Autora.

Tabela 12 - Resultados da análise sensorial de geleia de mirtilo da variedade *Climax*.

Amostra	Cor	Aparência	Sabor	Textura
F.1	7,08 ^a	5,85 ^a	6,56 ^a	5,06 ^a
F.2	7,27 ^a	6,77 ^c	6,44 ^a	6,73 ^c
F.3	6,40 ^b	4,98 ^b	4,69 ^b	3,98 ^b
F.4	6,29 ^b	5,79 ^d	4,90 ^b	5,50 ^a
MDS	0,48	0,68	0,93	0,80

Fonte: Autora.

Com relação aos resultados expressos na Tabela 11, observa-se que a geleia convencional preparada com a pectina ATM sintética (F1) foi a mais aceita, com relação a todos os atributos, quando foi utilizado a fruta da variedade *Powder Blue*. Desta mesma tabela, ainda pode-se observar que as formulações de geleias preparadas com a pectina ATM sintética (F1) e BTM+gomas (F4), assim como aquela preparada a partir da pectina extraída da casca do maracujá (F2) não tiveram diferença significativa entre si, com relação a todos os

atributos, quando foram utilizadas frutas da variedade *Powder Blue*. Neste caso, apenas o produto *light* preparado a partir da pectina BTM sem o acréscimo das gomas (F3), diferiu das demais formulações, com notas inferiores para todos os atributos. Tal diferença pode ser observada na Tabela 11, pelo sobrescrito (b), apenas para esta formulação.

Com relação aos resultados expressos na Tabela 12, observa-se maior aceitação por parte dos provadores, pela geleia convencional preparada com a pectina extraída da casca do maracujá (F2), com relação à textura e à aparência. Já com relação ao atributo sabor, observa-se maior preferência pelas formulações do produto convencional (F1); em outras palavras, com relação ao sabor, as geleias preparadas com a pectina ATM convencional e com pectina extraída da casca do maracujá tiveram notas bastante próximas entre si.

Ainda com relação aos resultados expressos na Tabela 12, observa-se a maneira com a qual a pectina ATM foi obtida não influencia no sabor do produto final, uma vez que formulações de geleias preparadas com a pectina ATM sintética e aquela preparada a partir da pectina extraída da casca do maracujá (F2), não tiveram diferença significativa entre si, com relação ao atributo sabor, quando utilizou-se frutas da variedade *Climax*. Da mesma maneira, com relação a este mesmo atributo, observa-se que as duas formulações do produto *light* também não diferiram entre si.

Sendo assim, as duas formulações de geleia selecionadas para análise de vida de prateleira foram: para a espécie *Powder Blue*, as formulações F1 e F4 e, para o produto preparado a partir das frutas da espécie *Climax*, as formulações F2 e F4. A escolha destas formulações na continuação do estudo baseou-se no fato de, para cada variedade da fruta, a vida de prateleira do produto poder ser analisado para formulações convencional e *light*. O fato das geleias preparadas com a pectina ATM convencional (F1) e com pectina extraída da casca do maracujá (F2) apresentarem notas bastante próximas entre si possibilitou a análise da vida de prateleira para os dois agentes gelificantes: pectina ATM sintética para o produto elaborado a partir da variedade *Powder Blue* e pectina extraída da casca do maracujá para o produto elaborado a partir da variedade *Climax*.

2.5.2 Propriedades físicas e químicas na fruta fresca e no produto

Para cada formulação, o procedimento descrito no item anterior foi repetido, a partir das frutas das variedades *Climax* e *Powder Blue*, cujas propriedades estão resumidas na Tabela 13.

Tabela 13 - Médias dos resultados das Análises físico-químicas do mirtilo *in natura*.

	<i>Climax</i>	<i>Powder Blue</i>
Teor de sólidos solúveis (°Brix)	10 (0)	10 (0)
Umidade (%)	87,96 (0,001)	88,11 (0,0024)
Atividade de água (aw)	0,9343 (0,030)	0,959 (0,027)
pH	3,13 (0,073)	3,22 (0,031)
Acidez (% ácido cítrico)	0,72 (0,067)	0,723 (0,007)
Antocianinas totais (mg/100 g fruta)	175,0 (19,900)	191,68 (6,190)

Fonte: Autora.

Os valores do rendimento de cada uma das quatro formulações de geleia encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Rendimento das quatro formulações mais aceitas da geleia de mirtilo.

Formulação	Rendimento (%)
FA	67,0
FB	92,0
FC	65,6
FD	89,0

FA: convencional com fruta da variedade *Powder Blue* e pectina ATM sintética; FB: *light* com fruta da variedade *Powder Blue* e pectina BTM+ gomas; FC: convencional com fruta da variedade *Climax* e pectina extraída da casca do maracujá; FD: *light* com fruta da variedade *Climax* e pectina BTM+ gomas.

Fonte: Autora.

Da Tabela 14 observa-se que as formulações *light* apresentaram maior rendimento, o que é justificável devido à menor evaporação de água durante o cozimento, sendo este finalizado quando o teor de sólidos solúveis atingiu 35° Brix, enquanto que, no preparo da geleia convencional, o cozimento ocorreu até um teor de sólidos solúveis de 65° Brix.

As análises físico-químicas realizadas nas duas formulações mais aceitas, para cada espécie da fruta, foram feitas em triplicata onde os resultados, apresentados na Tabela 15, correspondem às médias das três repetições com os respectivos desvios padrão. Nesta tabela, as médias com a mesma letra, na mesma coluna, para uma mesma geleia, indicam que os valores não diferem significativamente entre si ($\alpha=5\%$).

Tabela 15 - Média e desvios padrão dos resultados das análises físico-químicas das geleias de mirtilo das variedades *Climax* e *Powder Blue* durante período de estocagem.

	Estocagem (dias)	pH	Acidez (%)	Antocianina (mg/100 g)	Açúcar Total (%)	Açúcar Redutor (%)	Atividade de água	Sólidos solúveis (° Brix)
FA	0	3,23 ^a ±0,057	0,57 ^a ±0,067	29,57 ^a ±8,05	61,59 ^a ±0,91	50,49 ^a ±1,75	0,749 ^a ±0,009	48,7 ^a
	30 dias	3,32 ^a ±0,46	0,56 ^a ±0,029	31,85 ^a ±4,63	40,16 ^c ±0,90	52,77 ^a ±1,25	0,748 ^a ±0,11	48,0 ^a
	90 dias	3,23 ^a ±0,056	0,57 ^a ±0,067	29,57 ^a ±8,10	60,06 ^a ±3,28	54,96 ^a ±3,95	0,749 ^a ±0,059	52,3 ^b
	120 dias	3,26 ^a ±0,015	0,60 ^a ±0,028	28,19 ^a ±3,78	56,81 ^b ±3,43	47,60 ^b ±1,39	0,820 ^a ±0,0072	53,5 ^b
FB	0	3,52 ^b ±0,040	0,42 ^a ±0,016	54,95 ^a ±5,60	39,99 ^b ±1,28	30,87 ^c ±0,72	0,928 ^a ±0,008	53,3 ^a
	30 dias	3,97 ^a ±0,30	0,34 ^a ±0,064	46,97 ^{ab} ±7,80	61,77 ^a ±1,22	38,94 ^b ±0,18	0,836 ^a ±0,12	50,3 ^b
	90 dias	3,52 ^b ±0,040	0,42 ^a ±0,016	42,92 ^b ±8,33	40,29 ^b ±1,33	41,80 ^a ±5,33	0,928 ^a ±0,008	54,3 ^b
	120 dias	3,63 ^b ±0,041	0,36 ^a ±0,077	39,41 ^b ±8,65	33,94 ^c ±2,17	34,39 ^{bc} ±1,86	0,907 ^a ±0,020	52,6 ^a
FC	0	3,23 ^a ±0,012	0,69 ^a ±0,088	39,96 ^a ±2,51	69,58 ^a ±1,13	63,58 ^a ±7,47	0,719 ^b ±0,0051	35,1 ^a
	30 dias	3,28 ^a ±0,68	0,69 ^a ±0,006	33,67 ^a ±9,49	67,21 ^b ±0,19	62,75 ^a ±1,49	0,748 ^b ±0,0360	35,0 ^a
	90 dias	3,23 ^a ±0,012	0,69 ^a ±0,009	28,65 ^b ±7,65	59,09 ^d ±3,08	60,77 ^a ±5,71	0,788 ^a ±0,051	35,1 ^a
	120 dias	3,28 ^a ±0,014	0,71 ^a ± 0,021	22,05 ^c ±4,50	62,64 ^c ±2,74	52,09 ^b ±1,78	0,783 ^b ±0,0080	34,8 ^b
FD	0	3,28 ^b ±0,19	0,44 ^a ±0,024	74,05 ^a ±5,19	34,47 ^a ±1,21	28,86 ^c ±1,48	0,893 ^a ±0,026	40,6 ^b
	30 dias	3,57 ^a ±0,12	0,43 ^a ±0,024	63,92 ^a ±7,53	34,49 ^a ±0,7	32,97 ^{ab} ±0,85	0,913 ^a ±0,0094	40,3 ^b
	90 dias	3,47 ^a ±0,055	0,44 ^a ±0,024	54,97 ^b ±5,60	32,21 ^{ab} ±2,37	35,65 ^a ±2,19	0,893 ^b ±0,026	41,3 ^a
	120 dias	3,49 ^a ±0,032	0,38 ^b ±0,008	40,86 ^c ±5,51	31,70 ^b ±0,25	32,01 ^b ±1,49	0,931 ^a ±0,0040	41,1 ^{ab}

Fonte: Autora.

Dos resultados observados na Tabela 15 observa-se que o pH das geleias variou entre 3,23 a 3,97, valor similar ao da fruta *in natura* (3,22). As geleias *light* apresentaram aumento no valor de pH após 30 dias e não foi observado diminuição da acidez dessas geleias nesse mesmo período de estocagem.

Houve uma perda no teor de antocianinas devido ao processo de cocção das frutas para

obtenção das geleias. Comparando as geleias convencionais com as *light*, as últimas apresentaram menor perda por conta do processamento, visto que foram menos concentradas durante o período de cocção, permanecendo, portanto, menos tempo sob aquecimento. Temperatura e tempo de cozimento inferiores observados no processamento das geleias de baixo teor de sólidos solúveis, aliados à pequena quantidade de derivados de açúcares (que atuam como compostos de interação) podem ter contribuído para o conteúdo mais elevado de antocianinas nestes produtos. Resultados semelhantes foram observados por Mota (2007); na ocasião, geleias *light* de amora-preta apresentaram teores de antocianina maiores que os da geleia convencional.

O armazenamento do produto também resultou em perdas de antocianinas, ao longo dos 120 dias: em média 25%, exceto para a formulação elaborada com a fruta da variedade *Powder Blue* e pectina ATM sintética (FA). Neste último caso, a perda foi bem menor (cerca de 5%), possivelmente devido à menor variação na atividade de água ao longo do período de armazenamento.

O teor de açúcar redutor foi maior na amostra de geleia com pectina extraída da casca do maracujá (FC). Nesse caso pode ter ocorrido a hidrólise de parte da sacarose, devido a maior acidez dessa geleia (Bobbio & Bobbio, 2003). Durante o armazenamento, as amostras *light* (FB e FD), ambas contendo gomas, tiveram comportamento semelhante, com aumento de açúcar redutor até 90 dias, seguida de queda.

O teor de açúcar total variou significativamente ($p \leq 0,05$) durante o armazenamento. As formulações convencionais (FA e FC) apresentaram diminuição após 30 dias de estocagem; já as formulações *light*, (FB e FD) apresentaram diminuição após 90 e 120 dias para as espécies *Powder Blue* e *Clímax*, respectivamente. Posteriormente, as amostras FA e FC tiveram aumentos significativos, respectivamente, em 90 e 120 dias de armazenamento. Resultados semelhantes foram obtidos por Natchtigall et. al (2004) ao analisar diferentes formulações de geleia de amora-preta, onde a formulação convencional evidenciou maior teor de açúcares totais e redutores, bem como menores teores em açúcares não redutores em relação às geleias *light*. Segundo os autores, este comportamento pode ser explicado pelo fato de a acidez da geleia tender a quebrar as ligações glicosídicas, aumentando o teor de açúcares totais devido à quebra de polissacarídeos, como a pectina.

Os valores de atividade de água foram maiores nas geleias *light*: a menor porcentagem de açúcar proporciona maior quantidade de água livre nessa geleia, quando comparada a geleia convencional, o que provavelmente influenciará a vida de prateleira da mesma. O teor de

sólidos solúveis totais e atividade de água, apresentaram pouca variação durante a estocagem.

2.5.3 Propriedades reológicas dos produtos

Os dados reológicos das formulações de geleia mais aceitas, para cada variedade da fruta, encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados da análise de textura das geleias de mirtilo *Clímax* e *Powder Blue*:

Propriedade	Estocagem (dias)	FA	FB	FC	FD
Dureza (g)	0	1127,0±29,43	657,0±4,08	714,0±2,69	604,0±34,64
	30	1180,0±63,64	600,0±37,42	614,0±1,59	601,0±55,74
	90	954,0±47,53	446,5±37,55	720,0±13,55	492,5±39,53
	120	825,0±38,43	460,4±69,46	701,9±9,42	495,3±42,94
Força	0	385,0±2,35	322,5±15,42	203,2±6,78	172,0±0,48
Adesiva (g)	30	402,5±15,53	297,0±64,53	151,0±9,24	132,0±0,29
	90	202,0±42,43	206,0±46,46	129,5±3,64	147,5±0,99
	120	180,5±37,64	199,7±53,53	119,7±11,67	135,7±2,04
Adesividade (mJ)	0	84,54±36,52	69,75±2,94	38,74±0,75	37,83±1,00
	30	73,04±23,56	59,96±9,53	24,51±1,29	22,91±1,04
	90	28,14±5,64	42,32±4,38	20,56±2,57	25,61±0,97
	120	19,60±2,31	39,54±5,28	18,77±3,74	20,86±1,29

Fonte: Autora.

De acordo com a tabela anterior, observa-se uma grande diferença nas propriedades reológicas das geleias *light* e convencional, preparadas a partir das frutas da variedade *Powder Blue* (FA e FB), visto que a dureza do produto praticamente foi reduzida pela metade, mesmo com a adição de gomas à pectina BTM. Uma possível explicação para este fato, segundo Belitz (1988), é que, para gelificar, as pectinas ATM necessitam de pelo menos 50% de sólidos solúveis, além de pH em torno de 3,2; neste caso, a formação do gel dá-se por pontes de hidrogênio, requerendo, para tanto, açúcar e ácido. Segundo Dias & Grosso (citados por Nachtigall et al., 2004), a dureza do gel está relacionada com o peso molecular da pectina, crescendo a medida que aumenta seu peso molecular.

Com relação à dureza das duas formulações (convencional e *light*) preparadas a partir da fruta de variedade *Climax*, observa-se que a variação no valor de ambas foi bem menor; deve-se ressaltar que, neste caso, a geleia convencional foi elaborada com a pectina extraída da casca do maracujá, a qual foi estava altamente hidratada (com teor de umidade em torno de 90%) durante o processamento. Ademais, durante o processamento, pode ter ocorrido quebra parcial das moléculas, com conseqüente diminuição do peso molecular, bem como maior desmetoxilação dos grupos esterificados. Segundo Bobbio & Bobbio (2003), em meio ácido as pectinas podem sofrer hidrólise das ligações glicosídicas 1-4 e desmetoxilação dos grupos esterificados.

Para a formulação preparada com pectina ATM sintética e com a fruta da variedade *Powder Blue*, observa-se que o valor da dureza dos gel no geral, apresentou pequeno aumento no intervalo de tempo compreendido entre o tempo 0 e 30 dias, demonstrando pequeno aumento da resistência ao escoamento, evidenciando uma tendência de aumento das forças das ligações, e uma conseqüente manutenção da estabilidade dos géis formados. Nos períodos de armazenamento subsequentes, observou-se o decréscimo deste parâmetro reológico, o que pode estar relacionado a uma possível sinérese.

Já a formulação da geleia elaborada a partir da pectina extraída da casca do maracujá, observa-se que a sinérese ocorreu durante o período compreendido entre o tempo 0 e o de 30 dias, devido à redução na dureza do gel, o que pode ser justificado pelo fato do processo de extração ter resultado em pectina altamente hidratada (com teor de umidade em torno de 90%). Durante os períodos de armazenamento subsequentes, observou-se ligeiro aumento na dureza do gel, com conseqüente manutenção da estabilidade dos géis formados.

Com relação às geleias *light*, observa-se que os valores de dureza estão bastante próximos entre si, o que pôde ser observado por Campos & Cândido (1995), em estudos reológicos de geleias *light*, os quais concluíram que, usando diferentes edulcorantes e adoçantes, geralmente geleias de uma mesma fruta apresentam valores muito próximos de fluidez. Este comportamento suporta os dados encontrados neste estudo para as geleias *light* de mirtilo (FB e FD), às quais apresentaram fluidez muito similares, não demonstrando efeito aparente de influência da variedade da fruta sobre as propriedades reológicas das geleias.

Em média, os valores de dureza das geleias *light* de mirtilo foram coerentes aos resultados de fluidez encontrados por Nachtigal et al (2004) em geleias *light* de hibisco e por Granada (2002) em geleias de abacaxi com reduzido teor de sólidos solúveis, nas quais utilizou-se pectina associada as gomas carragena, xantana e jataí na proporção 1:1:1 (p/p/p).

2.5.4 Correlação entre os atributos sensoriais e as propriedades físico-químicas

Na tabela 17 encontram-se os valores de correlação de Pearson entre os dados de análise sensorial e análises físico-químicas:

Tabela 17 - Coeficientes de correlação entre parâmetros sensoriais e determinações químicas para as diferentes formulações de geleia de mirtilo.

FA							
	pH	SST (°Brix)	a _w	Antocianina (mg/100g)	Açúcar total (%)	Açúcar redutor (%)	Acidez (%)
Aparência	-0,331	-0,601	-0,978	0,546	0,039	0,823	-0,531
Textura	-0,319	-0,543	-0,960	0,500	0,074	0,847	-0,493
Sabor	-0,376	-0,765	-0,999	0,688	-0,058	0,702	-0,649
Cor	-0,085	-0,779	-0,190	-0,569	0,540	0,361	0,448
FB							
	pH	SST (°Brix)	a _w	Antocianina (mg/100g)	Açúcar total (%)	Açúcar redutor (%)	Acidez (%)
Aparência	0,079	0,078	0,130	0,099	0,412	0,788	0,660
Textura	-0,157	0,366	0,388	-0,013	0,137	0,760	0,813
Sabor	-0,430	0,193	0,252	0,346	0,017	0,422	0,594
Cor	-0,428	0,996	0,991	-0,764	-0,699	0,376	0,803
FC							
	pH	SST (°Brix)	a _w	Antocianina (mg/100g)	Açúcar total (%)	Açúcar redutor (%)	Acidez (%)
Aparência	0,757	0,287	0,999	-0,871	-0,978	-0,651	0,839
Textura	0,052	0,111	0,030	0,443	-0,162	0,723	-0,020
Sabor	0,326	0,449	0,578	-0,139	-0,711	0,200	0,340
Cor	0,706	0,345	0,960	-0,719	-0,981	-0,439	0,771
FD							
	pH	SST (°Brix)	a _w	Antocianina (mg/100g)	Açúcar total (%)	Açúcar redutor (%)	Acidez (%)
Aparência	0,523	0,568	-0,916	-0,218	-0,339	0,954	0,867
Textura	0,277	0,727	-0,968	-0,076	-0,298	0,856	0,874
Sabor	0,109	0,724	-0,918	-0,107	-0,396	0,776	0,764
Cor	0,761	-0,406	-0,119	-0,942	-0,847	0,729	0,037

Fonte: Autora.

Na tabela 18 encontram-se os valores de correlação de Pearson entre os dados de análise sensorial e dados de textura .

Tabela 18 - Coeficientes de correlação dos parâmetros sensoriais e propriedades reológicas de textura para as diferentes formulações de geleia de mirtilo.

FA			
	Dureza	Força adesiva	Adesividade
Aparência	0,6973	0,5166	0,5696
Textura	0,6460	0,4540	0,5092
Sabor	0,8345	0,6998	0,7476
Cor	-0,6832	-0,8442	-0,7973
FB			
	Dureza	Força adesiva	Adesividade
Aparência	-0,1987	-0,0006	0,0044
Textura	-0,2905	-0,1945	-0,1632
Sabor	0,0119	0,0890	0,1544
Cor	-0,9389	-0,9452	-0,9001
FC			
	Dureza	Força adesiva	Adesividade
Aparência	0,2280	-0,9511	-0,9312
Textura	-0,1729	0,0531	0,0006
Sabor	0,1980	-0,4308	-0,4452
Cor	0,2178	-0,8810	-0,8720
FD			
	Dureza	Força adesiva	Adesividade
Aparência	-0,4758	-0,3825	-0,4255
Textura	-0,4467	-0,1261	-0,1889
Sabor	-0,5371	0,0239	-0,0795
Cor	-0,8416	-0,8020	-0,9151

Fonte: Autora.

Da tabela 17 observa-se que o açúcar redutor teve correlação positiva com os atributos textura e aparência, independentemente do tipo de geleia. No caso da geleia tradicional elaborada com pectina ATM sintética (FA), a acidez também contribuiu positivamente para a textura. A maior concentração de açúcar redutor indica maior concentração de açúcar invertido, esse açúcar é mais solúvel que a sacarose, de maneira que diminui a tendência de cristalização na geleia (Bobbio & Bobbio, 2003).

A atividade de água e a acidez tiveram correlação positiva com o atributo cor das formulações FB e FC. Tiveram correlação negativa os atributos sensoriais e atividade de água para as amostras *light*, visto que a água livre pode ser utilizada tanto para reações química e enzimáticas, podendo levar a mudanças sensoriais no produto, como a degradação dos polissacarídeos presentes (pectinas e gomas) que levam a diminuição da firmeza do gel.

Não tiveram correlação o atributo sensorial textura e as medidas de textura realizadas no texturômetro. Houve correlação negativa entre o atributo cor e as medidas de dureza, força adesiva e adesividade nas amostras *light* (formulações B e D).

2.6 CONCLUSÕES

Dos resultados apresentados no item anterior, pode-se concluir que:

- a adição de gomas nas formulações *light* pode ter influenciado na coloração das mesmas, aumentando a aceitação do produto;
- as formulações mais aceitas foram aquelas que apresentaram menores valores de atividade de água, o que pode estar relacionado à textura e dureza do produto;
- para as formulações elaboradas com as frutas da espécie *Powder Blue*, pôde-se observar maior aceitação das formulações F1 e F4;
- para a variedade *Climax*, as formulações mais aceitas foram a F2 e F4;
- embora o processamento da fruta faça com que o teor de antocianinas da fruta seja reduzido, a geleia de mirtilo ainda pode ser considerada fonte desse composto;
- o armazenamento do produto fez com que o teor de antocianinas diminuísse significativamente, principalmente nos produtos *light*;
- as geleias convencionais sofrem sinérese durante o armazenamento, o que pode comprometer a sua dureza.

2.7 RESULTADOS GERADOS COM A CONCLUSÃO DO PROJETO

Além da aquisição de equipamentos para a Universidade de Taubaté (no valor de R\$ 38.927,50 + U\$ 8.505,00) a conclusão do projeto proporcionou benefícios a alunos de graduação que participaram do projeto, gerando publicações em periódicos indexados e anais de congresso.

2.7.1 Bolsas de iniciação científica vinculadas ao projeto

- Júlia Garcia Carvalho. Geleia de mirtilo: desenvolvimento e análise dos parâmetros sensoriais. 2009. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia de Alimentos) - Universidade de Taubaté, Bolsista Fapesp (Processo N. 2008/56770-0).

2.7.2 Publicações relacionadas com o projeto

PELEGRINE, D. H. G.; ALVES, G. L.; QUERIDO, A. F. Influence of gelling substance on sensorial blueberry (*Climax*) jam. **International Journal of Biotechnology and Food Science**, Kahramanmaras, v. 2, n. 6, p. 116-120, 2014.

PELEGRINE, D. H. G.; ALVES, G. L.; QUERIDO, A. F. Geleia de mirtilo: análise dos parâmetros sensoriais e do efeito do armazenamento nas propriedades físicas e químicas. **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**, Campo Mourão, v. 5, n. 1, p. 19-25, 2014.

PELEGRINE, D. H. G.; ALVES, G. L.; QUERIDO, A. F. Correlation between sensory, rheological parameters and water activity of blueberry jam. In: WORLD CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING, 10. 2017. **Anais...** Barcelona: EFCE-Spain group, 2017.

PELEGRINE, D. H. G.; ALVES, G. L.; QUERIDO, A. F. Geleia de Mirtilo (variedades Climax e Power blue) Convencional de Light: Desenvolvimento e aceitação sensorial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 22. 2010. **Anais...** Salvador: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2010.

REFERÊNCIAS

- A.O.A.C. **Official methods of analysis**. Washington: Sidney Willians, 1980.
- ANTONIOLLI L. R.; SILVA G. A.; ALVES S. A. M.; MORO L. Controle alternativo de podridões pós-colheita de framboesas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 46, n. 9, p. 979-984, 2011.
- ANTUNES, L. E. C.; GONÇALVES, E. D.; TREVISAN, R. Alterações de compostos fenólicos e pectina em pós-colheita de frutos de amora-preta. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 12, n. 1, p. 57-61, 2008.
- AVRAM, A. M. et al. Concentrations of polyphenols from blueberry pomace extract using nanofiltration. **Food Bioproducts Process**. London, doi: 10.1016/j.fbp.2017.07.006, 2017.
Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/sdfe/pdf/download/read/noindex/pii/S0960308517300913/1-s2.0-S0960308517300913-main.pdf>
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An introduction to rheology**. New York: Elsevier Publishers, 1989.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Química de los alimentos**. Curitiba: Acribia Zaragoza, 1988.
- BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química dos alimentos**. São Paulo: Varela, 2003.
- BRASEQ. Parâmetros físicos relevantes ao processamento de alimentos. **Food Ingredients**, São Paulo, n. 10, p. 94-95, 2001.
- BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)**. Resolução RDC nº 65, de 04 de outubro de 2007. Atribuição de aditivos alimentares, suas funções e seus limites máximos para geleias de frutas, vegetais, baixa caloria e mocotó. 1007. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_65_2007_COMP.pdf/5d79932f-575b-435c-a4be-b31e54bbe4d1
- BROWNMILLER, C.; HOWARD, L. R.; PRIOR, R. L. Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric color, and antioxidant capacity of processed blueberry products. **Journal of Food Science**, *Chicago*, v. 73, H 72–H78, 2008.
- CAMPOS, A. M.; CÂNDIDO, L. M. B. Formulação e avaliação físico-química e reologia de geleias de baixo teor de sólidos solúveis com diferentes adoçantes e edulcorantes. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 15, n. 3, p. 268-278, 1995.
- CASTAGNINI, J. M. et al. Multiple response optimization of blueberry juice depectinization. **Ciencia Rural**, Santa Maria, v. 47, n. 4, e20160501, 2017.
- CHEN, J. et al. Pectin Modifications: A Review. **Critical Review Food Science and Nutrition**, Amherst, v. 55, n. 12, p. 1684-1698, 2015.

CLIFFORD, M. N. Anthocyanins-nature, occurrence and dietary burden. **Journal of Food Science and Agriculture**, California, v. 80, p. 1063-1072, 2000.

CLIFFORD, M. N.; SCALBERT, A. Ellagitannins; nature, occurrence and dietary burden. **Journal of Food Science and Agriculture**, California, v. 80, p. 1118-1125, 2000.

CONNOR, A. M. et al. Changes in fruit antioxidant activity among blue berry cultivars during cold-temperature storage. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Hong Kong, v. 50, p. 893-898, 2002.

CURI, P.N. et al. Characterization of different native american physalis species and evaluation of their processing potential as jam in combination with brie-type cheese. **Food Science and Technology**, São Paulo, doi: 10.1590/1678-457X.01317, 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v38n1/0101-2061-cta-1678-457X01317.pdf>

ERIG, A. C.; SCHUCH, M. W. Tipo de explante e controle da contaminação e oxidação no estabelecimento *in vitro* de plantas de macieira (*Malus domestica* Borkh.) cvs. Galaxy, Maxigala e Mastergala. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 9, n. 3, p. 221-227, 2003.

GAVA, A. J. **Princípios de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Nobel, 1984.

GOLDMEYER, B., PENNA, N. G., MELO, A., ROSA, C. S. R. Características físico-químicas e propriedades funcionais tecnológicas do bagaço de mirtilo fermentado e suas farinhas. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 36, n. 4, p. 980-987, 2014.

GRANADA, G. G. et al. Caracterização física, química, microbiológica e sensorial de geleias light de abacaxi. **Food Science Technology**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 629-635, 2004.

GUILHERME, P. R. et al. Desenvolvimento de geleia de tamarillo contendo polpa integral. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 15, n. 2, p. 141-149, 2012.

GUIMARÃES, D. H. P.; ALVES, G. L.; QUERIDO, A. F. Geleia de mirtilo (Blueberry): análises dos parâmetros sensoriais e do efeito do armazenamento nas propriedades físicas e químicas. **Brazilian Journal of Food Research**, Campo Mourão, v. 5, n. 1, p. 19-25.

HAMINIUK, C. W. I. **Comportamento reológico e fracionamento péctico das polpas integrais de araçá (*Psidium cattleianum* sabine) e amora-preta (*Rubus* spp)**. 2005. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

HOFFMAN, A.; ANTUNES, L. E. C. Mirtilo: Grande Potencial. **Cultivar hortaliças e frutas**, Pelotas, v. 5, p. 28-30. 2004.

HOWARD, L. R. et al. Jam processing and storage effects on blueberry polyphenolics and antioxidant capacity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, New York, v. 58, n. 7, p. 4022-4029, 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do IAL: Métodos químicos para análise**

de alimentos. 4. ed. São Paulo, 2005.

JACKIX, M. H. **Doces, geleias e frutas em calda**. Campinas: Unicamp, 1988. 172 p.

KALT, W. et al. Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics, and anthocyanins after fresh storage of small fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, New York, v. 47, p. 4638-4644, 1999.

KOPONEN, J. M. et al. Contents of anthocyanins and ellagitannins in selected foods consumed in Finland. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, New York, v. 55, p. 1612-1619, 2007.

KAUME, L.; HOWARD, L. R.; DEVAREDDY, L. The blackberry fruit: a review on its composition and chemistry, metabolism and bioavailability, and health benefits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, New York, v. 60, n. 23, p. 5716-5727, 2012.

LIMA, V. L. A. G. et al. Avaliação do teor de antocianinas em polpas de acerola congelada proveniente de frutos de 12 diferentes aceroleiras (*Malpighia emarginata*). **Food Science and Technology**, Campinas, v. 23, n. 1, p. 101-103, 2003.

MENEZES, C. C. et al. Physical and physico-chemical characterization of different formulations of guava preserve (*Psidium guajava*, L.) from Pedro Sato cultivar. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 29, n. 3, p. 618-625, 2009.

MINIM, V. P. R. et al. Perfil sensorial e aceitabilidade de diferentes formulações de pão de queijo. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 20, n. 2, p. 154-159, 2000.

MOTA, R. V. Caracterização física e química de geleia de amora-preta. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 539-543, 2006.

MOYER, R.A. et al. Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity of diverse small fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, New York, v. 50, p. 515-519, 2002.

NACHTIGALL, A. M. et al. Geleias light de amora preta. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 22, n. 2, p. 337-354, 2004.

POMERANZ, Y.; MELOAN, C. E. **Food analysis: theory and practice**. 2.ed. New York: Chapman & Hall, 1994, 2011.

REQUE, P. M. et al. Cold storage of blueberry (*Vaccinium* spp.) fruits and juice: anthocyanin stability and antioxidant activity. **Journal of Food Composition Analysis**, Maryland, v. 33, p. 111-116, 2014.

ROSENTHAL, A.J. Relation between instrumental and sensory measures of food texture. In: _____. **Food texture: measurement and perception**. Gaithersburg: Aspen, 1999. p.1-17.

SCHAFASCHEK, T. P. et al. Performance of Africanized honeybee colonies settled by queens selected for different traits. **Acta Scientiarum Animal Sciences**, Maringá, v. 38, n. 1, p. 91-100, 2016.

SCIBISZ I.; MITEK M. Effect of processing and storage conditions on phenolic compounds and antioxidant capacity of highbush blueberry jams. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, Olsztyn, v. 59, p. 45–52, 2009.

SEGURA, J. A.; HERRERA, M. L.; ANON, M. C. Margarines: a rheological study. **Journal of American Oil Chemistry**, Chicago, v. 72, n. 3, p. 375-378, 1995.

SELLAPPAN, S.; AKOH, C. C.; KRWER, G. Phenolic compounds and antioxidant capacity of Georgia-grown blueberries and blackberries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, New York, v. 50, n. 8, p. 2432-2438, 2002.

SILVA, F. C.; PELEGRINE, D. H. G.; GASPARETTO, C. A. Reologia do Suco de Acerola: efeitos da concentração e temperatura. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 25, n. 1, p. 121-126, 2005.

SILVEIRA, T. M. T. et al. Blueberry pollination in southern Brazil and their influence on fruit quality. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 33, n. 1, p. 81-88, 2011.

VENDRAMEL, S. M. R.; CÂNDIDO, L. M. B.; CAMPOS, A. M. Avaliação reológica e sensorial de geleias com baixo teor de sólidos solúveis com diferentes hidrocolóides obtidas a partir de formulações em pó. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 15, n. 1, p. 37-56, 1997.

ZOU, Y.; HOU, X. Sonication enhances quality and antioxidant activity of blueberry juice. **Food Science and Technology**. Campinas, doi: 10.1590/1678-457x.27816, 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v37n4/0101-2061-cta-1678-457X27816.pdf>

3 PARTE III: ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES DE CHLORELLA SP AO LONGO DAS DIVERSAS ETAPAS PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL

RESUMO

A produção de combustíveis renováveis obteve um grande impulso nos últimos anos, com o aumento do preço dos combustíveis fósseis e as crescentes preocupações com questões ambientais. Dentre as diversas matérias primas disponíveis na produção de biocombustíveis, as microalgas surgem como uma alternativa sustentável devido à elevada produtividade e à falta de necessidade de terras e água com qualidade. Levando em conta o interesse crescente na utilização das microalgas como matéria prima na produção do biodiesel, esta pesquisa teve por objetivo analisar o comportamento reológico de suspensões da microalga *Chlorella sp* em diferentes tempos de cultivo, de modo a estimar as demandas energéticas de cada etapa, visando à otimização em futura construção de um biorreator tubular de alimentação contínua para o cultivo celular desta microalga. As análises reológicas foram realizadas em reômetro rotacional Brookfield, (LVDV3T). Os resultados mostraram que a biomassa inicial (suspensão da microalga) trata-se de um material com características dilatantes, visto que o índice de comportamento, em todos os casos, resultou em valores superiores a 1. Ainda com relação às análises reológicas da biomassa, observa-se que o tempo de processamento praticamente não exerceu influência nos reogramas da suspensão da microalga *Chlorella sp*, exceto nas condições simultâneas de baixa salinidade e baixo teor de CO₂, condições estas que contribuem para maior sedimentação das partículas em suspensão. Para correlacionar os parâmetros reológicos com o rendimento obtido na extração do óleo, foi realizada uma análise de superfície de resposta, onde pôde-se notar relevante correlação com os parâmetros K_C e K_{0C}. Tais resultados também mostraram que existem vários pontos ótimos entre a porcentagem de óleo com os parâmetros K_C e K_{0C}, sendo a melhor situação representada no ponto (K_C = 4,5; K_{0C} = 1,1), onde o ponto (n=1,67; 0,05<K<0,06) representou a melhor situação, correspondente às condições de cultivo com alto nível de temperatura, concentração de NaNO₃ e suplementação.

PALAVRAS CHAVE: *Chlorella*, Reologia, Biodiesel, Tixotropia.

ABSTRACT

Renewable fuels production got great incentive recently, with fuel prices increase and more environmental issues concerns. Among raw materials available for biofuels, microalgae emerge as a sustainable alternative due high productivity and needlessness in land and water quality. Taking into account the growing interest in microalgae use as biodiesel raw this research aims to analyze rheological behaviour of microalgae suspensions (*Chlorella sp*) in different culture times, in order to estimate the energy demands of each step, aimed optimizing the a continuous-feed tubular bioreactor construction. Rheological analyses were conducted with rotational concentric cylinders rheometer (Brookfield LVDV3T). The results showed that the initial biomass (suspension of the microalga) is a material with dilating characteristics, since the behavior index, in all cases, resulted in values higher than 1. It was observed that the processing time did not influence in the reograms of the suspension of the microalga *Chlorella sp*, except in the simultaneous conditions of low salinity and low CO₂ content, conditions that contribute to a higher sedimentation of the suspended particles. In order to correlate the rheological parameters with the yield obtained in the oil extraction, a response surface analysis was performed, where it was observed a relevant correlation with the parameters K_C and K_{OC} . These results also showed that there are several optimum points between the percentage of oil with the parameters K_C and K_{OC} , with the best situation represented at the point ($K_C = 4.5$, $K_{OC} = 1.1$), where ($n = 1, 67$; $0.05 < K < 0.06$) represented the best situation, corresponding to the culture conditions with high temperature, NaNO₃ concentration and supplementation.

KEY-WORDS: *Chlorella*, Rheology, Biodiesel, Tixotropy.

3.1 INTRODUÇÃO

Ao longo de todo o século XX, os produtos do refino de petróleo tornaram-se a principal forma de geração de energia e a principal base para o desenvolvimento da indústria química, gerando uma dependência global neste combustível fóssil. Contudo, a crise suscitada pelo aumento do preço do barril petrolífero, na década de 1970, direcionou ao desenvolvimento de tecnologias para a obtenção de fontes alternativas de energia (Martín & Grossmann, 2012).

Concomitantemente, a crescente preocupação com questões ambientais tem se evidenciado nos últimos anos, passando a influir nas decisões dos dirigentes de empresas quanto às fontes energéticas. Dentro deste aspecto, os combustíveis fósseis são os mais criticados, devido à produção de CO₂ em quantidade que o planeta não tem condições de assimilar a longo prazo (causando o efeito estufa), e também pela possibilidade de emissão de óxidos de enxofre. Tais combustíveis pertencem à categoria não biodegradável que, durante o uso dos mesmos, emitem compostos poluentes à atmosfera (Schmitz et al., 2012).

Nesse contexto, a bioenergia emerge como uma opção renovável com grande potencial de satisfazer às necessidades da sociedade moderna. Em outras palavras, as questões econômicas, geopolíticas e ambientais têm chamado a atenção do mundo para fontes alternativas de energia, em especial para os biocombustíveis onde os mais representativos desta classe – o biodiesel, resultado do processamento de lipídeos, e o bioetanol, originário da fermentação de carboidratos – apresentam processos produtivos estabelecidos. No Brasil, a produção desses biocombustíveis está perfeitamente consolidado sendo, basicamente, o biodiesel obtido a partir do óleo de soja e o bioetanol oriundo da cana-de-açúcar (Demirbras et al., 2009; Francisco et al., 2013).

Entretanto, a viabilidade no uso de um biocombustível está associada à economia de energia gerada pelo mesmo, destacando a importância em se fazer um balanço energético da sua cadeia produtiva, assim como da quantidade de gases de efeito estufa emitidos, incluindo as fases agrícola e industrial. Nesse aspecto, a produção do biodiesel proveniente da soja tem se mostrado uma boa opção apenas sob o ponto de vista econômico, mas ruim no que diz respeito ao balanço energético, à ocupação de terras e à inclusão social (a qual constitui um sério problema no Brasil). Além disso, dada à dimensão do território brasileiro, a exploração de outras fontes de matéria prima para obtenção de biocombustíveis se faz necessária, onde a diversificação da matriz bioenergética caracteriza-se como uma nova oportunidade de

emprego e geração de renda. Diante disto, projetos experimentais realizados em todo o mundo têm destacado as microalgas como a única fonte de biocombustíveis, capaz de substituir a dependência do petróleo no futuro de forma econômica e socialmente viável (Demirbras & Demirbras, 2011; Silva et al., 2014).

Nos últimos anos, a obtenção de energia a partir das microalgas ganhou adeptos em muitas partes do mundo, como nos Estados Unidos e em diversos países europeus. O incentivo à utilização de microalgas como matéria prima para produção de biocombustíveis é decorrente dos grandes avanços da engenharia de biosistemas, mas que ainda apresenta grandes lacunas a serem otimizadas (Tian et al., 2016). Nesse cenário, a construção de reatores que viabilize o cultivo das microalgas em grande escala e que permita maior controle sobre as condições operacionais destaca-se como um dos principais desafios, uma vez que os elevados custos de construção e operacionalidade dos fotobiorreatores são fatores limitantes para a utilização comercial dos mesmos, não apresentando condições para suportar de forma economicamente viável o cultivo em grande escala (He et al., 2016; Magro et al., 2016).

O Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo (EEL/USP) tem desenvolvido, ao longo dos anos, uma série de trabalhos científica e tecnologicamente relevantes. Com relação aos projetos envolvendo a produção de biocombustíveis a partir de microalgas, os estudos têm englobado principalmente a “Otimização do processo de cultivo de microalga como fonte de matéria prima para a produção do biodiesel” e a “Construção de um biorreator tubular para crescimento da microalga *Chlorella sp* em meio de chorume”, ambos encabeçados pelo Prof. Dr. Messias Borges Silva, coordenador do Laboratório de Engenharia de Microalgas (LEM). Neste contexto está previsto a construção de um biorreator de alimentação contínua, sendo selecionado o sistema de alimentação mais conveniente, após análises físicas e químicas das correntes de alimentação. Numa linha de pesquisa desse tipo, o comportamento reológico ocupa posição de destaque, pois todos os materiais envolvidos no processo têm comportamento não newtoniano e devem ser submetidos a diversos tipos de operações unitárias como agitação, mistura, trocas de calor, movimentação por bombas especiais, separações e outras que podem advir da concepção e desenvolvimento de todo o processo (Lira, 2011).

Das observações anteriores, pode-se notar a importância de criteriosa caracterização reológica para os diferentes tipos de alimentação em reatores, já que os dados de viscosidade usados nos projetos de equipamentos devem ser determinados com a máxima precisão

possível, evitando-se um sub ou super dimensionamento. Ademais, os dados reológicos são de fundamental importância na economia de energia, o que nas últimas décadas se tornou extremamente importante a ponto de cada vez mais as operações de troca de calor e massa serem encaradas de forma mais minuciosa (Pelegrine, 1999; Silva et al., 2005).

Considerando-se a escassez de informações a respeito de dados reológicos na literatura científica, o projeto aqui sendo proposto tem como objetivo analisar o comportamento reológico de suspensões da microalga *Chlorella sp* em diferentes tempos de cultivo, em reatores do tipo batelada (já existentes no Laboratório de Engenharia de Microalgas, no Departamento de Engenharia Química – EEL/USP), de modo a estimar as demandas energéticas de cada etapa, visando à otimização na construção de um biorreator tubular de alimentação contínua para o cultivo celular desta microalga.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo geral

O presente projeto de pesquisa teve por objetivo principal analisar o comportamento reológico de suspensões da microalga *Chlorella sp* em diferentes tempos de cultivo, para diferentes condições operacionais de cultivo, em fotobioreatores tubulares descontínuos, tipo coluna de bolhas, de modo a correlacionar os parâmetros reológicos com o rendimento obtido na extração do óleo.

3.2.2 Objetivos específicos

Para correlacionar os parâmetros reológicos com o rendimento obtido na extração do óleo, o cultivo foi realizado por Loures (2016) utilizando um arranjo ortogonal de Taguchi L₈ de modo a avaliar os efeitos dos fatores CO₂, NO₃⁻, PO₄⁻³, Suplementação, Temperatura e Salinidade nos parâmetros reológicos e na produtividade em lipídeos.

Desse modo, foi realizada uma análise de superfície de resposta 2³ (6 fatores com 8 condições experimentais), no software Minitab 17.

3.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.3.1 Microalgas como matéria prima para biocombustíveis

As microalgas são pequenos organismos fotossintéticos encontrados em ambientes aquáticos (água salgada ou doce). A ausência de estruturas (caule e folhas), aliada ao fato de encontrarem-se submersas em água tornam as microalgas mais eficientes na conversão de energia solar em biomassa, quando comparadas às plantas superiores (Schenk et al., 2008).

O crescente interesse no estudo de microrganismos como microalgas deve-se à aplicação comercial das mesmas em diferentes campos tecnológicos, como na nutrição, na saúde humana e animal, no tratamento de águas residuais e na obtenção de compostos de interesse das indústrias alimentícia, química e farmacêutica, dentre outras (Amin, 2009; Xia et al., 2011). Além destas, as microalgas despertam interesse no cenário energético e ambiental por apresentarem amplo potencial de aproveitamento, devido ao rápido crescimento, à elevada eficiência de conversão fotossintética, ao elevado teor de lipídeos e carboidratos (e capacidade de acúmulo dos mesmos), à produção não sazonal e à possibilidade de cultivo em terrenos impróprios para culturas alimentares. Tais vantagens tornaram esses micro-organismos promissores substratos para a produção de combustíveis, sendo o biodiesel o mais explorado, visto que algumas espécies de microalgas têm elevado teor lipídico, podendo produzir até 137.000 litros de óleo por hectare, ao ano, em condições ótimas (Pohndorf et al., 2016).

Além do biodiesel, aplicações potenciais na utilização dos resíduos provenientes da extração dos lipídeos podem ser citadas, já que tais resíduos são geralmente ricos em carboidratos, proteínas e pigmentos, podendo ser convertidos em uma variedade de biocombustíveis como o biogás, bioetanol, biometano, biohidrogênio, dentre outros (Pragya et al., 2013; Neofotis et al., 2016). De acordo com Zhu et al. (2014), a produção de etanol e biogás a partir dos resíduos de biomassa gerados em processos como a extração lipídica, pode aumentar a produtividade energética total e representa uma medida fundamental para ambos os aspectos, econômico e energético, em equilíbrio.

A produção destes organismos autotróficos é realizada em sistemas iluminados, tais como os fotobiorreatores (sistemas fechados) ou as lagoas fotossintéticas (sistemas abertos) e, para que a taxa de crescimento e a produtividade sejam mais elevadas, as microalgas necessitam de condições de cultivo adequadas. Os principais arranjos dos reatores abertos são os tanques retangulares e circulares do tipo *raceway*; nos sistemas fechados normalmente empregam-se

reatores do tipo coluna de bolhas, *Air Lift* e arranjos tubulares espirais (Pereira et al., 2012).

De acordo com Singh & Dhar (2011) os principais parâmetros que influenciam na produção da biomassa microalgal incluem a intensidade de luz, a concentração do CO₂, a quantidade de nutrientes e as condições de mistura. No que diz respeito às condições de mistura, para que a taxa de crescimento e a produtividade da biomassa sejam elevadas, um sistema de agitação adequado é imprescindível, de modo a manter as células em suspensão, proporcionar uma exposição uniforme de luz em todas as células, aumentar a transferência de massa para reduzir o gradiente de nutriente na cultura e para evitar sedimentação das células. No entanto, o aumento do cisalhamento pelo fornecimento excessivo de energia pode produzir danos celulares, afetando o desempenho da cultura (Benneman & Oswald, 1996; Magro et al., 2016).

Sendo assim, no desenvolvimento de novos projetos industriais, como é o caso do cultivo de microalgas em larga escala para geração de biocombustíveis, a análise do comportamento reológico do material é de fundamental importância nos cálculos de engenharia de processos, envolvendo grande variedade de equipamentos tais como bombas, tubulações, misturadores, aeradores, trocadores de calor, dentre outros (Pelegrine et al., 2002; Silva et al., 2005).

De acordo com os resultados obtidos por Lira (2011) e Pelegrine et al. (2016), os cultivos microalgais não apresentam valores constantes de viscosidade ao longo das diferentes etapas do processo e, para otimizá-las, torna-se necessária a análise do comportamento reológico dos cultivos em cada uma destas etapas.

3.3.2 Reologia

Reologia é a ciência que descreve o comportamento dos materiais, sob a influência de forças externas. Os fluidos reais apresentam certa resistência ao escoamento ou à deformação, e esta resistência é resultante de uma propriedade denominada viscosidade, introduzida por Issac Newton, em 1687 (Singh & Helman, 2003).

A lei de Newton afirma que a força por unidade de área (tensão de cisalhamento), necessária para manter o movimento do fluido, é proporcional ao gradiente de velocidade na direção perpendicular ao fluxo (taxa de deformação), e a constante de proporcionalidade corresponde à viscosidade, a qual é sinônimo de atrito interno, ou seja, medida da resistência ao escoamento (Sharma et al., 2000). A equação que descreve o comportamento destes fluidos é dada por:

$$\sigma = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (38)$$

onde σ corresponde à tensão de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ à taxa de deformação e μ à viscosidade absoluta. Os fluidos que obedecem ao postulado de Newton, descrito pela equação (38), são chamados de fluidos newtonianos. Para estes fluidos, a viscosidade é independente de $\dot{\gamma}$ ou de σ , dependendo somente da composição e da temperatura (Barnes et al., 1989).

Os fluidos que não obedecem ao postulado de Newton são designados genericamente de não newtonianos (Holdsworth, 1971). Para os fluidos não newtonianos, a viscosidade é função da taxa de deformação ou da tensão de cisalhamento e por isto, para caracterizá-los, é utilizada a viscosidade aparente (η_a), a uma taxa de deformação específica:

$$\eta_a = \sigma / \dot{\gamma}_i \quad (39)$$

onde $\dot{\gamma}_i$ é a taxa de deformação na qual se calculou η_a .

Os fluidos não newtonianos podem ser classificados como dependentes ou independentes do tempo. A uma temperatura constante, a viscosidade aparente para fluidos não newtonianos independentes do tempo depende somente da tensão de cisalhamento (ou taxa de deformação). O comportamento desses fluidos pode ser dividido em duas categorias: pseudoplásticos e dilatantes. Para os fluidos pseudoplásticos, a viscosidade aparente diminui com a tensão de cisalhamento; estas substâncias geralmente são dispersões de moléculas ou partículas assimétricas, que no repouso apresentam um estado desordenado, mas quando submetidas a uma tensão de cisalhamento, tendem a orientar-se na direção da força aplicada. Quanto mais elevada a tensão de cisalhamento, maior será a ordenação e, conseqüentemente, menor será a viscosidade aparente (Tischer, 2006).

O comportamento dilatante é encontrado em suspensões onde a viscosidade aparente aumenta com a tensão de cisalhamento. Uma explicação para este tipo de comportamento é que, à medida que a tensão de cisalhamento aumenta, o líquido intersticial entre as partículas torna-se incapaz de preencher os espaços, devido a um aumento no volume que acompanha o fenômeno, ocorrendo contato direto entre as partículas sólidas, fazendo com que a viscosidade aparente aumente (Leonardi & Campos, 2001).

Os fluidos também podem apresentar uma tensão inicial a ser vencida antes de escoarem e este comportamento é usualmente explicado em termos da sua estrutura interna, capaz de impedir o movimento para valores de tensão de cisalhamento menores do que um

valor limite τ_0 . Para τ maior que τ_0 a estrutura interna colapsa, permitindo o escoamento (Bourne, 1982).

Para os fluidos não newtonianos dependentes do tempo, a viscosidade aparente depende também da duração da tensão aplicada. Esses fluidos são subdivididos em tixotrópicos e reopéticos. No caso do primeiro, a uma taxa de deformação fixa, o fluido torna-se menos viscoso com a duração do cisalhamento, enquanto que para o último observa-se um aumento de viscosidade com o tempo (Tischer, 2006).

3.3.3 Fatores que influenciam na reologia das suspensões

As referências mais recentes relatam como os principais fatores responsáveis pelo comportamento reológico das suspensões a configuração, quantidade, tamanho e distribuição das partículas dispersas; em relação à fase contínua, os fatores que mais influenciam nas propriedades reológicas são a sua composição química, concentração eletrolítica e temperatura (Machado, 2002; Haminiuk et al., 2009).

Adesanya et al. (2012) analisaram as propriedades reológicas de suspensões da microalga *Scenedesmus obliquus*, em diferentes concentrações volumétricas, utilizando um reômetro rotacional do tipo *Couette*. Os autores concluíram que existe interação entre as células algais em todas as concentrações analisadas, e que tal interação desempenha importante papel, em termos de viscosidade.

De um modo geral, a formação de sistemas coloidais (incluindo as suspensões) envolve a degradação de partículas de dimensões maiores ou a agregação de moléculas de íons pequenos. Em ambos os mecanismos, as taxas de agregação e fragmentação são determinadas predominantemente pelo tamanho da partícula e pelo gradiente de velocidades, estimado através da energia dissipada por unidade de massa. A taxa de dissipação de energia é responsável pela frequência de colisão e pela energia de impacto entre as partículas colidindo. Baixas taxas de dissipação de energia promoverão agrupamentos do tipo partícula-partícula, enquanto que a turbulência do fluido provavelmente causará fragmentação dos agregados (Melo & Menezzi, 2010).

Nos cultivos microalgais, o comportamento não newtoniano dilatante é geralmente o mais comum; conseqüentemente, a viscosidade destes fluidos não pode ser expressa por um único valor, sendo esta obtida pela tangente em cada ponto do reograma, dependendo da tensão aplicada (Lira, 2011).

Wileman et al. (2012) analisaram as propriedades reológicas das suspensões de microalgas *Nannochloris sp*, *Chlorella vulgaris* e *Phaeodactylum tricorutum*, em função da concentração de biomassa, constatando comportamento newtoniano para todas as espécies, em concentrações inferiores a 20 kg/m³, com aumento de viscosidade inferior a 30%, comparada ao valor de viscosidade do meio nutriente (chorume). No entanto, para concentrações de biomassa superiores a 60 kg/m³, as suspensões de *Nannochloris sp* e *Chlorella vulgaris*, apresentaram comportamento não-newtoniano, com diferentes graus de sensibilidade à tensão de cisalhamento enquanto que a *Phaeodactylum tricorutum*, ainda comportou-se como um fluido newtoniano para concentrações de biomassa de até 80 kg/m³.

Segundo Barnes et al. (1989) três tipos de forças coexistem nas partículas suspensas em um líquido: as forças de origem coloidal, as forças de *Brownian* e as forças viscosas. De acordo com os autores, as forças de origem coloidal se originam das interações entre as partículas: se tal força resultante for atrativa, as partículas tendem a flocular, enquanto que uma repulsão global indica que as partículas permanecerão dispersas. Já as forças de *Brownian* são fortemente dependentes do tamanho das partículas, descrevendo a distribuição espacial das mesmas em uma média de tempo, além de assegurar que as partículas estão em constante movimento. As forças viscosas, por sua vez, agem sobre as partículas, sendo proporcionais à diferença entre as velocidades locais das partículas e a do fluido circundante; conseqüentemente, a forma como estas partículas afetam a viscosidade da suspensão está intimamente relacionada à viscosidade da fase contínua.

3.4 MATERIAIS E METODOLOGIA

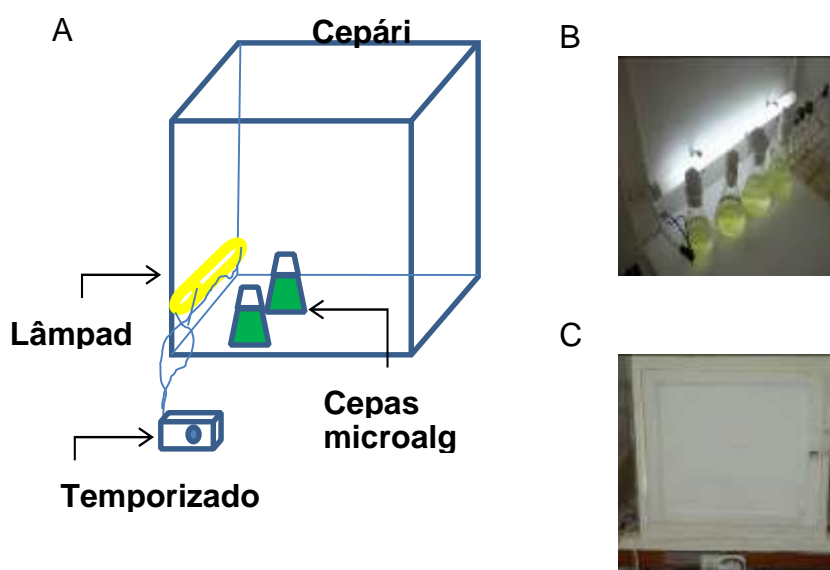
3.4.1. Micro-organismo e condições de cultivo

Neste estudo foi utilizada a linhagem da microalga marinha *Chlorella sp*, pertencente ao Banco de Algas Marinhas do Instituto Oceanográfico da USP, gentilmente doada pelo Departamento de Oceanografia Biológica do Instituto Oceanográfico da USP (São Paulo), a qual foi cultivada no Laboratório de Engenharia de Microalgas da EEL/USP.

O meio de cultivo utilizado foi o *Guillard (f/2)*, largamente utilizado em pesquisas com microalgas marinhas, tanto na manutenção do banco de células, quanto na preparação de inoculo e em experimentos para a obtenção de biomassa. Para o preparo do meio de cultivo foi utilizada sempre água destilada (Guillard, 1975).

Para a manutenção da cepa foi confeccionada uma caixa de madeira provida com uma lâmpada fluorescente de 15W ligada a um temporizador que controla o foto período em 12 h:12 h luz/escuro, na qual volumes de 100 mL da cepa microalgal são cultivadas em meio f/2 sem sílica, a fim de fornecer células durante todo o período de experimentos. A Figura 33 ilustra o equipamento utilizado para a manutenção da cepa.

Figura 33 - Desenho esquemático do cepário. B- Imagem dos frascos para manutenção da cepa. C- Imagem do cepário.



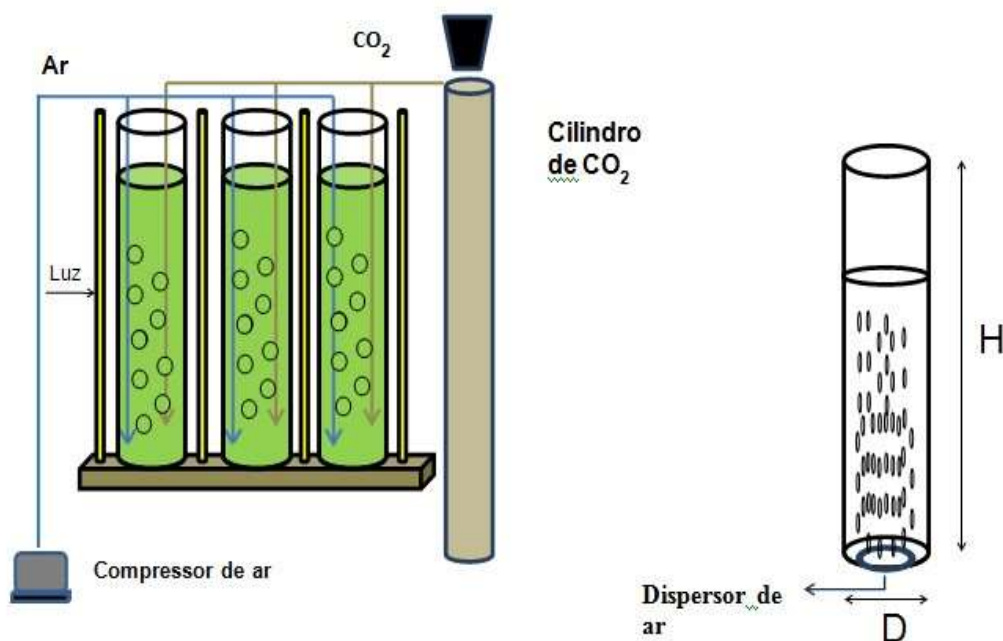
3.4.2 Cultivo em foto biorreator do tipo coluna de bolhas

O cultivo foi realizado por Loures (2016), onde a microalga marinha *Chlorella sp* foi cultivada num sistema composto por seis fotobiorreatores (coluna de bolhas) dispostos em dois blocos: um bloco com três fotobiorreatores de 18 L e outro com três de 44 L, dotados de iluminação externa e agitação pneumática.

O sistema de aeração foi mantido utilizando um difusor (do tipo “pedra porosa”) alocado na base do tubo, conectado por mangueira de silicone a um compressor de ar diafragmático com vazão de 2 vvm para dispersão de microbolhas de ar no sistema. A alimentação do CO₂ do meio foi de 4,0% em relação à vazão de ar do meio (2,0 vvm), introduzida no sistema através de fluxômetro para controle de vazão do gás. Foi utilizada uma válvula solenóide para controle da injeção de CO₂ no sistema.

A temperatura da sala foi mantida constante por um aparelho de ar condicionado. A iluminância foi 150 lux, fornecida através de lâmpadas fluorescentes de 40 W, tipo luz do dia, medida através de luxímetro digital. A concentração do inoculo foi de 10% (v/v). As Figuras 34 e 35 apresentam respectivamente o desenho esquemático e a foto do fotobiorreator do tipo coluna de bolhas de 44 L, que foi utilizado no presente trabalho de pesquisa.

Figura 34 - Desenho esquemático do fotobiorreator do tipo coluna de bolhas.



Fonte: Loures (2016).

Figura 35 - Sistema de fotobiorreatores: Laboratório de Engenharia de Microalgas.



Fonte: Loures (2016).

Com o objetivo de checar a influência dos fatores nas variáveis de resposta **teor lipídico** e **rendimento em biosassa** (variáveis dependentes), Loures (2016) utilizou-se de uma matriz L8 de Taguchi para o planejamento experimental exploratório. As variáveis independentes (fatores) propostas para esta etapa foram: CO₂, NO₃, PO₄, Suplementação, Temperatura e Salinidade.

As Tabelas 19 e 20 apresentam as variáveis e seus parâmetros com os respectivos níveis selecionados e o arranjo ortogonal da matriz L8 de Taguchi respectivamente, utilizadas no cultivo da microalga. Para as análises estatísticas Loures (2016) utilizou os softwares Statistica 11.0 e Minitab 16.

Tabela 19 - Parâmetros de controle e níveis usados para seleção das variáveis significativas no cultivo da microalga *Chlorella* sp., utilizando a matriz L8 de Taguchi (Fonte: Loures, 2016).

Códigos	Fatores		Nível Baixo (1)	Nível Alto (2)
A	CO ₂	(%)	0 (%)	2 (%)
B	NO ₃ ⁻	(g/L)	0,25 (g/L)	0,50 (g/L)
C	PO ₄ ⁻³	(g/L)	0,35 (g/L)	0,65 (g/L)
D	Suplementação	(mL)	1 (mL)	2 (mL)
F	Temperatura	(°C)	20 (°C)	30 (°C)
G	Salinidade	(g/L)	15 (g/L)	30 (g/L)

Suplementação: metais + vitaminas (mL).

Fonte: Loures (2016).

Tabela 20 - Matriz experimental segundo planejamento de Taguchi L8.

Experimento	CO ₂	NO ₃	PO ₄	Suplem.	Temperatura	Salinidade
1	2	2	1	2	1	1
2	2	2	1	1	2	2
3	2	1	2	2	1	2
4	2	1	2	1	2	1
5	1	2	2	2	2	1
6	1	2	2	1	1	2
7	1	1	1	2	2	2
8	1	1	1	1	1	1

Fonte: Loures (2016).

Após cada cultivo a biomassa foi recuperada por floculação induzida por solução 1N de sulfato de alumínio. O processo de floculação se deu pela adição de 2 mL da solução de floculante para cada 1L de meio de cultivo a fim de se obter a formação dos flocos celulares. Após a total floculação, foi efetuada a filtração do conteúdo em papel de filtro qualitativo para a retenção da biomassa úmida. Em seguida a biomassa foi lavada com solução 6M de formiato de amônio para a retirada do sal marinho utilizado no cultivo. A Figura 36 apresenta colheita da biomassa por meio do processo de floculação bem como a sua filtração.

Figura 36 - Biomassa flokulada e filtrada.



Fonte: Loures (2016).

3.4.3 Determinações analíticas na biomassa

3.4.3.1 Determinação da biomassa por turbidimetria e contagem celular

As amostras foram coletadas periodicamente em condições assépticas para determinação da biomassa, calculada através da densidade óptica ($\lambda = 680 \text{ nm}$), em espectrofotômetro UV-Vis (modelo Bel Photonics), com auxílio de curva de calibração pré-determinada. A contagem celular foi realizada utilizando um microscópio (modelo Bioval) com o auxílio de um hemacitômetro, tipo câmara de Neubauer, de 0,1 mm de profundidade (Lourenço, 2006).

3.4.3.2 Determinação de lipídios totais

Os lipídios totais foram quantificados segundo metodologia de Bligh & Dyer modificada (Bligh and Dyer 1959; Bruns, 2010; Ranjan et al., 2010), de acordo com Zorn (2017). Os lipídeos foram extraídos de amostras de 1 g da biomassa liofilizada. Inicialmente foi adicionado solvente à biomassa na seguinte ordem: clorofórmio, metanol, água 1:2:0,8

(v/v/v). As amostras foram agitadas por alguns minutos até completa homogeneização dos solventes. Na sequência a mistura foi colocada em banho de ultrassom por 1 hora. A separação das fases foi realizada em funil de separação adicionando-se clorofórmio e água para obtenção de separação da fase apolar (lipídica) e polar.

3.4.3.3 Análises reológicas

Conforme mencionado anteriormente, o presente projeto de pesquisa teve por objetivo principal analisar o comportamento reológico de suspensões da microalga *Chlorella sp* em diferentes tempos de cultivo, para diferentes condições operacionais de cultivo. As medidas reológicas experimentais foram feitas no reômetro Brookfield modelo LVDV-3T, com temperatura controlada por um banho termostático que circula na camisa onde se insere o recipiente destinado a armazenar o fluido durante o ensaio.

Os ensaios foram realizados em triplicata, para cada etapa do processo, sendo utilizada uma nova amostra para cada repetição. O sistema de medidas utilizado nesta determinação foi o de cilindros concêntricos, o qual consta de dois cilindros, sendo que apenas um deles gira a certa velocidade angular, enquanto o outro permanece imóvel. Este aparelho mantém uma velocidade de rotação constante que corresponde a certa taxa de deformação, e a tensão de cisalhamento é obtida através da medida do torque no cilindro de medida, que se mantém fixo. Conseqüentemente, estabelecendo-se várias velocidades angulares para o cilindro rotacional e detectando-se o torque correspondente no cilindro de medida, as curvas reológicas podem ser obtidas, para determinado fluido.

O instrumento dispõe de *software*, no qual torna-se possível programar os intervalos de tempo entre cada leitura, registrando dados de taxa de deformação, tensão de cisalhamento, viscosidade e temperatura. O software executa continuamente a variação de $\dot{\gamma}$ de maneira crescente (ou decrescente) até o valor máximo (ou mínimo) para em seguida retornar os valores lidos na forma de uma tabela.

Os resultados obtidos foram processados com o software ORIGIN 7.0, e as curvas obtidas ajustadas aos modelos reológicos de Casson, Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência) e Bingham, para os quais os seguintes parâmetros estatísticos foram analisados:

r^2 : coeficiente de determinação - mede a proporção da variação total da média explicada pela regressão, definido como a soma quadrática total.

x^2 : qui-quadrado - expressa a diferença entre os valores previstos pelo modelo e os

valores obtidos experimentalmente.

SSR: soma dos quadrados dos resíduos - identifica o erro no ajuste da curva.

A verificação da existência de tixotropia foi feita através da avaliação das curvas de escoamento obtidas, variando-se a taxa de deformação (ou a tensão de cisalhamento), durante um período de tempo, mantendo-se a temperatura constante. Após o ensaio, se o fluido for tixotrópico ou reopéctico, nota-se a presença da histerese: quando a curva relativa ao aumento da taxa de deformação não coincide com a curva de decréscimo da mesma, no reograma.

A quantificação do valor da tixotropia foi de acordo com a metodologia proposta por Nascimento (citado por Shiroma, 2012), a qual consiste nas seguintes etapas:

- i. Aumento da taxa de deformação de 0 a γ_M por um período t_1 ;
- ii. Manutenção da taxa de deformação γ_M por um período t_2 ;
- iii. Redução da taxa de deformação, de γ_M para 0 por um período t_1 .

O valor da tixotropia foi calculado como a diferença entre as áreas sobre as curvas de aumento e de redução da taxa de deformação.

3.4.3.4 Análise da correlação dos parâmetros reológicos com a porcentagem de óleo obtida

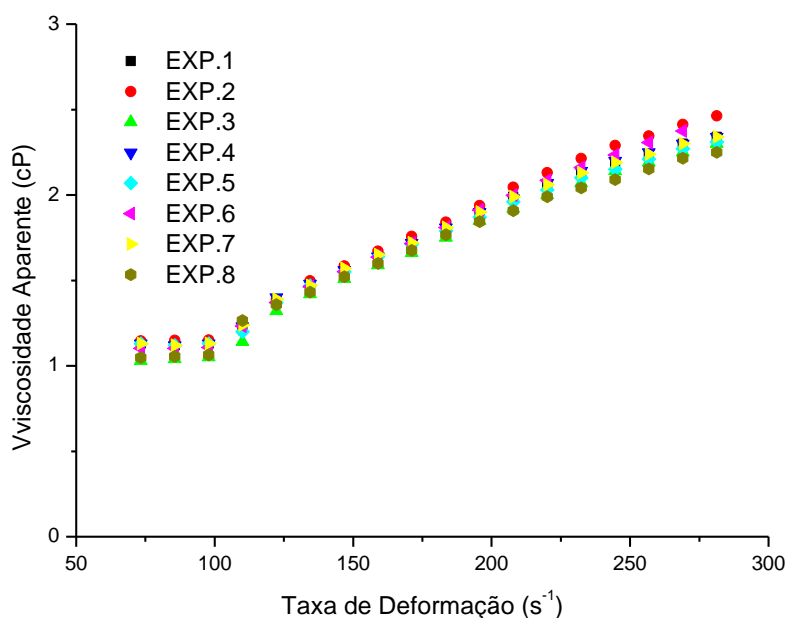
Para correlacionar os parâmetros reológicos com o rendimento obtido na extração do óleo, foi realizada uma análise de superfície de resposta 2^3 (6 fatores com 8 condições experimentais), no software Minitab 17. Para tal planejamento experimental, a variável dependente foi o teor lipídico e as variáveis independentes (fatores) propostas foram: CO_2 , NO_3 , PO_4 , Suplementação, Temperatura e Salinidade.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.5.1 Comportamento reológico da suspensão da microalga *Chlorella sp*

Os gráficos da viscosidade aparente em função da taxa de deformação obtidos nas diferentes condições do experimento encontram-se na Figura 37. Nessa figura, os resultados apresentados são as médias das triplicatas experimentais.

Figura 37 - Viscosidade aparente da suspensão de *Chlorella sp*, nas diferentes condições de processo.



Fonte: Autora.

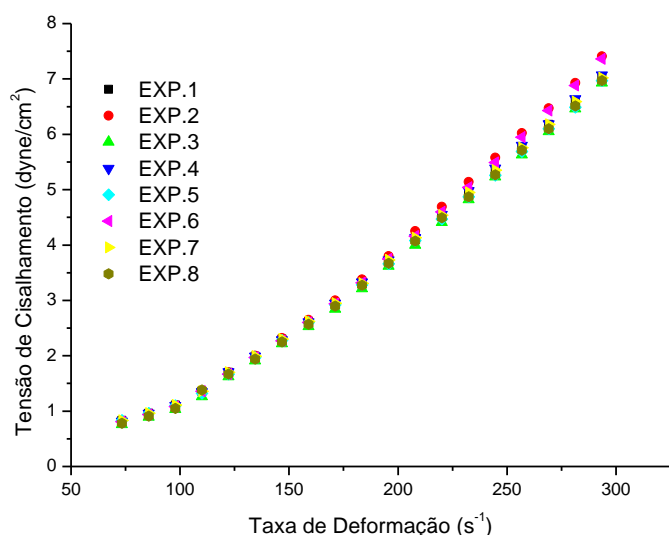
Da Figura anterior observa-se que, para a suspensão da microalga *Chlorella sp*, obtida a partir de diferentes condições de processo, a sua viscosidade aparente aumentou com o aumento na frequência de rotação (a qual é diretamente proporcional à taxa de deformação), em todos os casos. Por outro lado, durante a realização das três repetições para medidas de viscosidade, para a mesma condição de processo, pôde-se observar que os valores das viscosidades aparentes não foram tão próximos, o que indica que há indícios de que tal suspensão apresenta uma certa tixotropia, ou seja, a sua viscosidade aparente diminuiu com o tempo, para uma dada frequência de rotação, possivelmente devido à sedimentação das partículas em suspensão. Tal observação foi comprovada ao analisar o grau de tixotropia da

suspensão da microalga *Chlorella sp*: para todas as condições de processo, o índice de tixotropia resultou no valor de 0,5. Estes resultados estão coerentes com diversos autores, para suspensões de algas em geral: as mesmas apresentam comportamento reológico de fluido dilatante e, uma explicação para este tipo de comportamento é que, à medida que a tensão de cisalhamento aumenta, o líquido intersticial que lubrifica a fricção entre as partículas é incapaz de preencher os espaços, devido a um aumento no volume que frequentemente acompanha o fenômeno, ocorrendo contato direto entre as partículas sólidas, fazendo com que a viscosidade aparente aumente (Tischer, 2006; Brangel, 2011).

Com relação às oito diferentes condições de processo, a Figura 37 mostra que há certa tendência do fluido tornar-se menos viscoso quando a suspensão da microalga *Chlorella sp* foi tratada com baixos teores de NO_3 , suplementação e menor salinidade do meio (experimentos 3 e 8). Por outro lado, observa-se que as curvas estão próximas umas das outras, o que sugere que as diferentes condições de processo pouco influenciam na viscosidade da suspensão de *Chlorella sp*, independente do tratamento.

Os gráficos da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, obtidos para as diferentes condições do experimento encontram-se na Figura 38. Do mesmo modo da Figura 37, os resultados apresentados são as médias das triplicatas experimentais.

Figura 38 - Reogramas da suspensão de *Chlorella sp*, nas diferentes condições de processo.



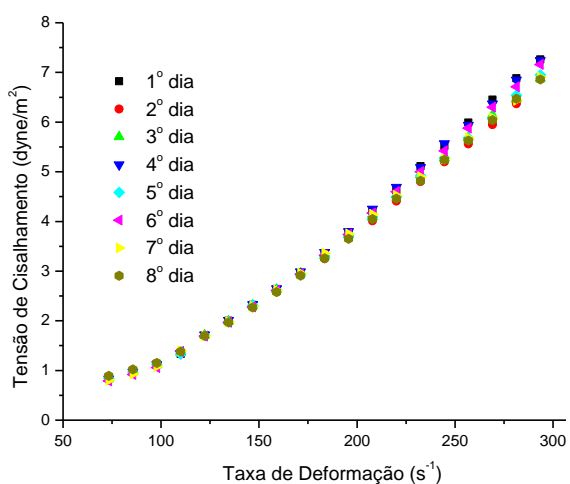
Fonte: Autora.

Da figura anterior observam-se curvas características de um fluido dilatante (Singh &

Helman, 2003). Os resultados da Figura 38 foram coerentes com as observações feitas por Tischer (2006), que relatou comportamento reológico semelhante ao analisar as propriedades reológicas das galactanas sulfatadas das algas vermelhas *Meristiella gelidium* e *Gymnogongrus griffithsiae*.

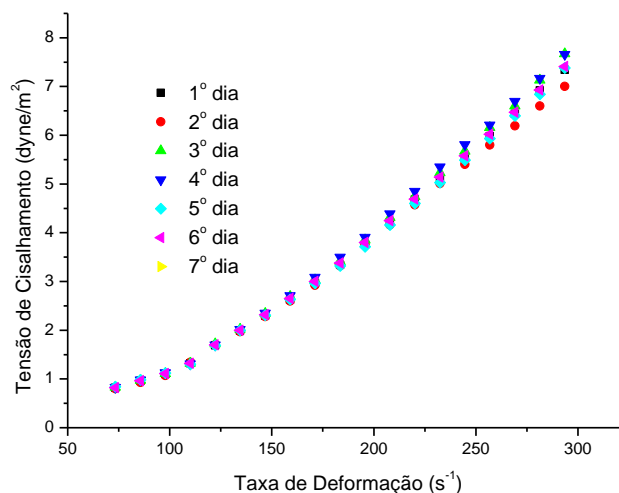
De modo a verificar a influência do tempo de cultivo no comportamento reológico da suspensão da microalga *Chlorella sp*, os gráficos da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação obtidos diariamente, nas diferentes condições do experimento, encontram-se nas Figuras 39 a 46.

Figura 39 - Reograma (experimento 1).



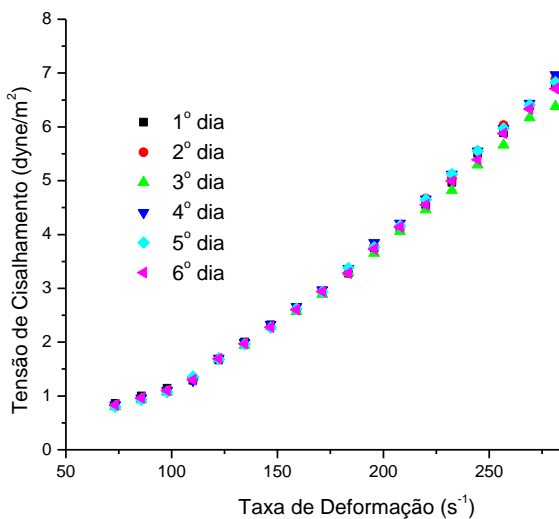
Fonte: Autora.

Figura 40 - Reograma (experimento 2).



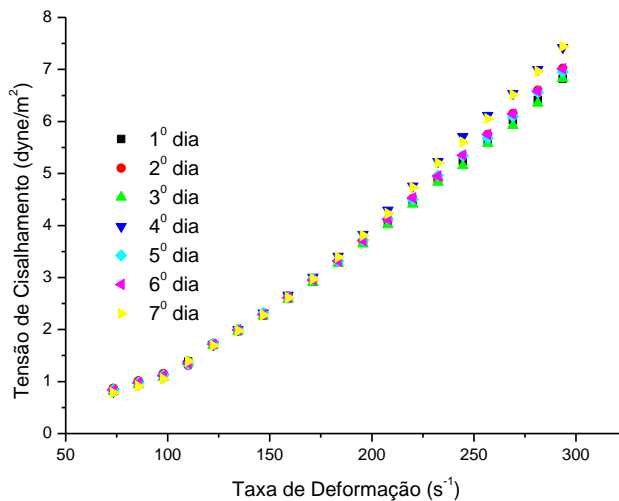
Fonte: Autora.

Figura 41 - Reograma (experimento 3).



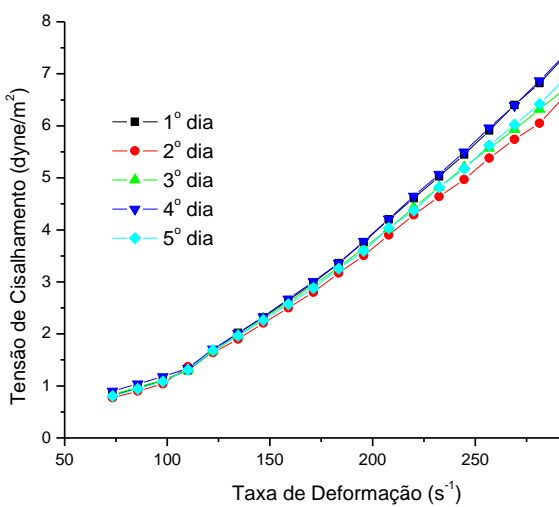
Fonte: Autora.

Figura 42 - Reograma (experimento 4).



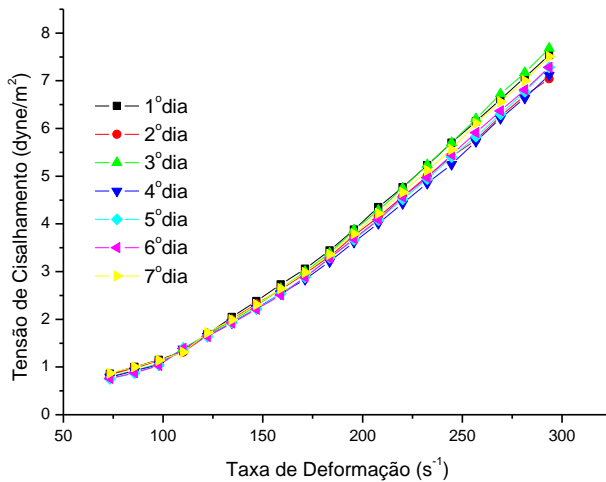
Fonte: Autora.

Figura 43 - Reograma (experimento 5).



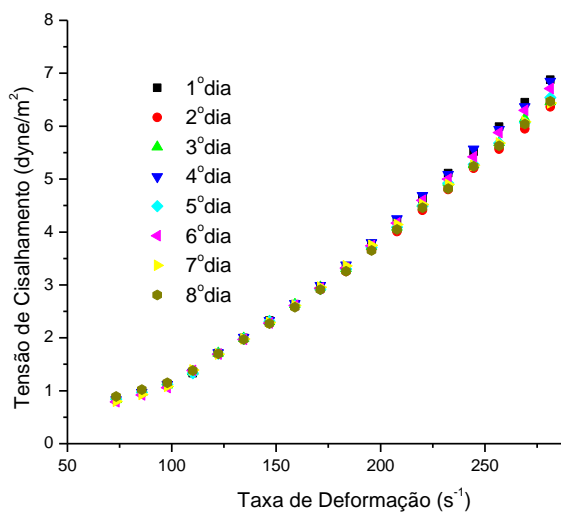
Fonte: Autora.

Figura 44 - Reograma (experimento 6).



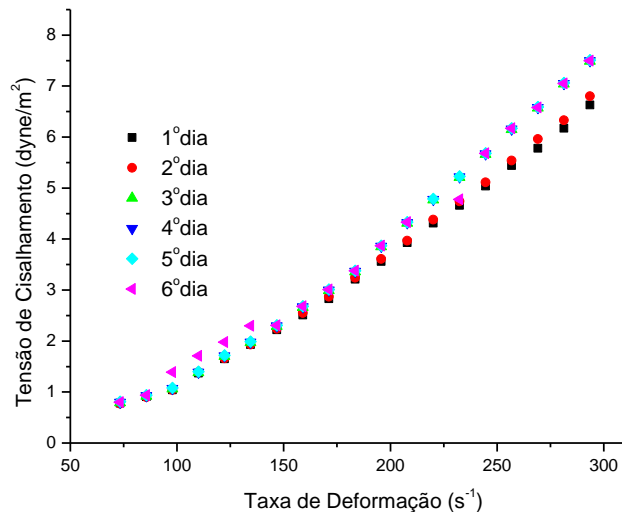
Fonte: Autora.

Figura 45 - Reograma (experimento 7).



Fonte: Autora.

Figura 46 - Reograma (experimento 8).



Fonte: Autora.

Dos gráficos anteriores observa-se que o tempo de processamento praticamente não exerceu influência nos reogramas da suspensão da microalga *Chlorella sp*, exceto nas condições simultâneas de baixa salinidade e baixo teor de CO₂ (experimentos 5 e 8), condições estas que contribuem para maior sedimentação das partículas em suspensão.

A Tabela 21 apresenta os valores dos parâmetros obtidos através do ajuste dos modelos de Bingham, Casson e Lei da Potência aos reogramas, para as condições de processo correspondentes aos experimentos 1, 2, 3, 4, 6 e 7. Nesta tabela, cada parâmetro corresponde ao valor da média dos valores nos diferentes tempos de cultivo e os valores entre parênteses, o desvio padrão, onde:

η \Rightarrow Viscosidade Plástica (cP); τ_0 \Rightarrow Tensão inicial (dyne/cm²); K_C \Rightarrow Viscosidade Plástica de Casson (cP); K_{0C} \Rightarrow Tensão inicial de Casson (dyne/cm²); n \Rightarrow índice de comportamento; K \Rightarrow índice de consistência (cP).

Tabela 21 - Parâmetros reológicos da suspensão da microalga *Chlorella sp* (experimentos 1, 2, 3, 4, 6 e 7).

Experimento	Bingham			Casson			Potência		
	η	τ_0	r^2	K_C	K_{0C}	r^2	n	K	r^2
1	2,82 (0,13)	0 (0)	0,98	4,33 (0,19)	0,97 (0,07)	0,99	1,61 (0,01)	0,075 (0,01)	0,99
2	3,08 (0,11)	0 (0)	0,98	4,92 (0,24)	1,27 (0,12)	0,99	1,68 (0,017)	0,056 (0,01)	0,99
3	2,89 (0,19)	0 (0)	0,99	4,61 (0,25)	1,18 (0,05)	0,99	1,68 (0,03)	0,053 (0,01)	0,99
4	2,94 (0,149)	0 (0)	0,98	4,59 (0,33)	1,10 (0,18)	0,99	1,62 (0,04)	0,07 (0,01)	0,99
6	3,04 (0,12)	0 (0)	0,98	4,84 (0,25)	1,25 (0,14)	0,99	1,67 (0,04)	0,06 (0,01)	0,99
7	2,92 (0,10)	0 (0)	0,99	4,53 (0,21)	1,07 (0,03)	0,99	1,63 (0,03)	0,07 (0,01)	0,99

Fonte: Autora.

Da Tabela 21 pode-se observar que tanto o modelo de Bingham quanto os de Casson e Ostwald-de-Waelle (Lei da Potência) proporcionaram bons parâmetros de ajuste, apresentando elevados para o coeficiente de determinação (r^2). Os resultados apresentados na tabela reforçam a teoria de que a suspensão de microalgas *Chlorella sp* apresenta comportamento reológico de fluidos dilatantes, visto que os valores dos índice de comportamento foram superiores a 1. Além disto, os valores da tensão inicial foram nulos quando os dados foram ajustados ao modelo reológico de Bingham; quando ajustados ao modelo reológico de Casson, tais valores foram próximos a zero. Neste ponto, vale ressaltar que as condições de processo não influenciaram no tipo de comportamento reológico, apesar de exercer efeito no índice de consistência.

Os parâmetros reológicos referentes aos experimentos 5 e 8 (onde foi observada maior variação dos mesmos com o tempo) encontram-se, respectivamente, nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 22 - Parâmetros reológicos da suspensão da microalga *Chlorella sp* (exp. 5).

Tempo (dias)	Bingham			Casson			Potência		
	η	τ_0	r^2	K_C	K_{0C}	r^2	n	K	r^2
1	2,86	0	0,97	4,44	0,99	0,99	1,62	0,07	0,99
2	3,04	0	0,95	4,26	0,93	0,99	1,59	0,08	0,99
3	2,78	0	0,97	4,68	1,10	0,99	1,61	0,08	0,99
4	3,03	0	0,98	4,88	1,02	0,99	1,66	0,08	0,99
5	3,00	0	0,98	4,75	1,05	0,99	1,64	0,08	0,99

Fonte: Autora.

Tabela 23 - Parâmetros reológicos da suspensão da microalga *Chlorella sp* (exp. 8).

Tempo (dias)	Bingham			Casson			Potência		
	η	τ_0	r^2	K_C	K_{0C}	r^2	n	K	r^2
1	2,81	0	0,97	4,36	1,02	0,99	1,64	0,06	0,99
2	2,72	0	0,98	4,30	1,04	0,99	1,67	0,06	0,99
3	3,16	0	0,98	5,15	1,41	0,99	1,71	0,05	0,99
4	3,19	0	0,99	5,07	1,39	0,99	1,72	0,07	0,99
5	3,13	0	0,98	5,08	1,43	0,99	1,69	0,08	0,99

Fonte: Autora.

Com relação ao índice de consistência, viscosidade plástica de Casson e de Bingham, os resultados do experimento 5 (Tabela 22) apresentaram ligeira variação ao longo do tempo de processo onde, de modo geral, em um primeiro momento, os mesmos diminuíram (entre o primeiro e segundo dia), possivelmente devido ao fato de a dilatância ser observada em partículas sólidas misturadas com líquidos em suspensões altamente concentradas e nos primeiros dias de cultivo não houve tempo hábil para que a microalga se multiplicasse a ponto da concentração da suspensão aumentar significativamente. No experimento 8 observou-se relação semelhante entre o tempo de cultivo e o comportamento reológico da suspensão; porém, neste caso, observou-se maior intervalo de tempo necessário para que a concentração de biomassa aumentasse significativamente, de modo a alterar o comportamento reológico. Neste último caso, a biomassa se multiplicou significativamente entre o segundo e terceiro dia de cultivo, o que evidencia a influência dos teores dos sais NO_3 e PO_4 e da quantidade dos suplementos nos parâmetros reológicos da suspensão composta por microalgas *Chlorella sp*.

3.5.2 Análise da correlação dos parâmetros reológicos com a porcentagem de óleo obtida

A Tabela 24 apresenta os valores do rendimento em óleo para as oito diferentes condições ambientais, obtidos por Loures (2016).

Tabela 24 - Rendimento em óleo para as condições ambientais da microalga.

Experimento	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
1	31,40%	23,76%	26,50%	28,20%	33,37%	32,46%
2	43,77%	45,88%	39,29%	37,62%	35,55%	38,06%
3	36,53%	31,64%	35,73%	31,59%	28,83%	32,14%
4	44,76%	35,68%	41,34%	27,86%	28,86%	30,86%
5	22,79%	23,58%	25,55%	33,60%	35,55%	32,89%
6	39,86%	38,66%	34,20%	32,01%	30,49%	28,61%
7	22,40%	20,58%	25,60%	23,86%	20,44%	25,82%
8	34,85%	38,88%	36,86%	37,42%	32,42%	32,95%

Fonte: Autora.

Com base nos resultados expressos na Tabela 24, para correlacionar os parâmetros reológicos com o rendimento obtido na extração do óleo, foi realizada uma análise de superfície de resposta, a partir do arranjo ortogonal da matriz L8 de Taguchi (Tabela 25).

Tabela 25 - Variáveis para a análise da superfície de resposta.

Experimento	η	K_C	K_{0C}	n	K	% óleo
1	2,82	4,33	0,97	1,61	0,075	29,28
2	3,08	4,92	1,27	1,68	0,056	40,03
3	2,89	4,61	1,18	1,68	0,053	32,74
4	2,94	4,59	1,10	1,62	0,074	34,89
5	2,94	4,60	1,02	1,62	0,085	28,99
6	3,04	4,84	1,25	1,67	0,064	33,97
7	2,92	4,53	1,07	1,63	0,073	23,12
8	3,00	4,79	1,26	1,69	0,072	35,56

Fonte: Autora.

Os valores dos coeficientes de Pearson e do Pvalue, resultantes da análise de superfície de resposta encontram-se na Tabela 26.

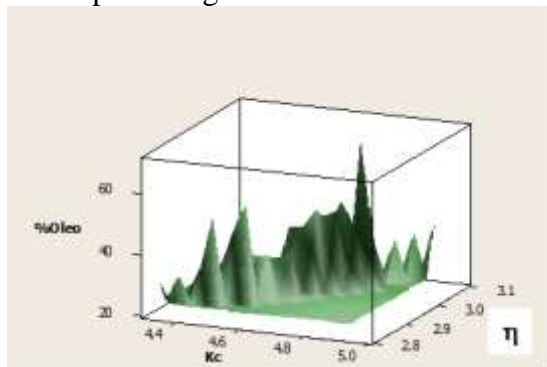
Tabela 26 - Valores dos coeficientes de Pearson e do Pvalue, resultantes da análise de superfície de resposta.

	η	K_C	K_{0C}	n	K	% óleo
K_C	0,919 0,001					
K_{0C}	0,773 0,025	0,958 0,000				
n	0,489 0,209	0,781 0,022	0,916 0,001			
K	-0,356 0,387	-0,685 0,061	-0,856 0,007	-0,976 0,000		
% óleo	0,544 0,164	0,693 0,057	0,710 0,049	0,620 0,101		
concentração de biomassa	-0,127 0,765	-0,069 0,872	-0,034 0,936	0,009 0,984		
% óleo					-0,635 0,091	
concentração de biomassa					0,027 0,949	-0,204 0,628

Fonte: Autora.

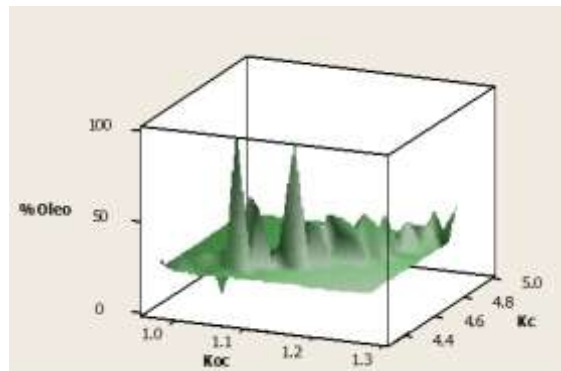
Dos resultados apresentados na Tabela 26, nota-se forte correlação entre os parâmetros K_C com η , K_{0C} com η , n com K_C , n com K_{0C} . Com relação à porcentagem de óleo, nota-se correlação relevante com os parâmetros K_C e K_{0C} , sendo os gráficos apresentados nas Figuras 47 e 48.

Figura 47 - Correlações entre a viscosidade aparente e a viscosidade plástica de Casson com a porcentagem de óleo extraído.



Fonte: Autora.

Figura 48 - Correlações entre os parâmetros reológicos de Casson com a porcentagem de óleo extraído.



Fonte: Autora.

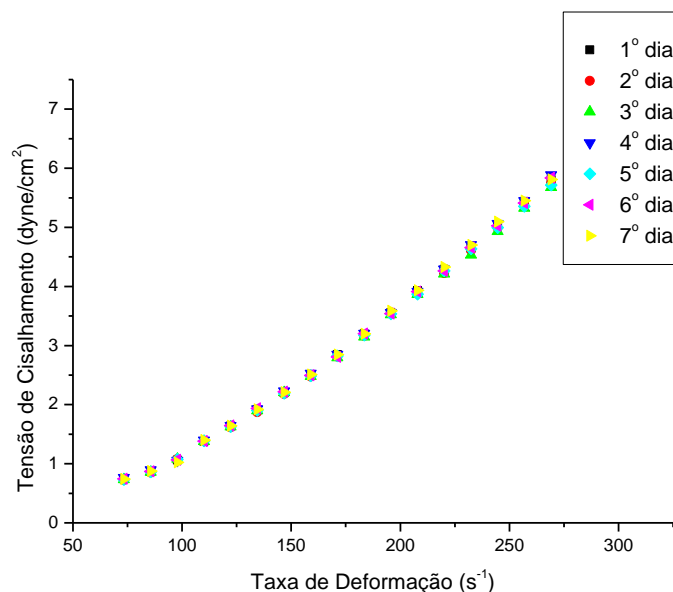
As Figuras 47 e 48 mostram que existem vários pontos ótimos entre a porcentagem de óleo com os parâmetros K_C e K_{0C} , sendo a melhor situação representada no ponto ($K_C = 4,5$; $K_{0C} = 1,1$).

3.5.3 Análise reológica da suspensão da microalga *chlorella sp.* Cultivadas nas condições ótimas de cultivo

Os resultados presentes no item anterior mostraram que os melhores resultados de teor de lipídeos (da ordem de $37,08 \pm 1,50$ % em relação à biomassa seca ao final de 7 dias de cultivo) foram obtidos quando se empregou a concentração mais alta de NaNO_3 (50 g/L) e quando o meio foi suplementado com 2% de CO_2 á 30°C (experimento 2), sendo por isso classificadas como condições ótimas no processo de cultivo. Desta maneira, esta foi a condição de cultivo escolhida para se repetir todos os passos descritos nos itens 4.2 e 4.3, de modo a se prosseguir com a extração do óleo e transesterificação do mesmo.

A Figura 49 representa os reogramas da biomassa obtidos diariamente, nas condições condições ótimas de cultivo.

Figura 49 - Reograma da suspensão da microalga *Chlorella sp* nas condições ótimas.



Fonte: Autora.

Da figura anterior observa-se que o tempo de processamento praticamente não exerceu influência nos reogramas da suspensão da microalga *Chlorella sp*, quando a mesma foi cultivada nas condições ótimas de processo. A Tabela 27 apresenta os valores dos parâmetros obtidos através do ajuste dos modelos de Bingham, Casson e Lei da Potência aos reogramas correspondentes à Figura 49, para as condições de processo correspondentes ao ponto ótimo. Nesta tabela, cada parâmetro corresponde ao valor da média dos valores nos diferentes tempos de cultivo e os valores entre parênteses, o desvio padrão, onde:

η \Rightarrow Viscosidade Plástica (cP); τ_0 \Rightarrow Tensão inicial (dyne/cm²); K_C \Rightarrow Viscosidade Plástica de Casson (cP); K_{OC} \Rightarrow Tensão inicial de Casson (dyne/cm²); n \Rightarrow índice de comportamento; K \Rightarrow índice de consistência (cP).

Tabela 27 - Parâmetros reológicos da suspensão da microalga *Chlorella sp* quando cultivada nas condições correspondentes ao ponto ótimo.

Modelo	Parâmetros	
Bingham	η	3,03 (0,09)
	τ_0	0 (0)
	r^2	0,99
Casson	K_C	4,89 (0,18)
	K_{0C}	1,31 (0,09)
	r^2	0,99
Potência	n	1,73 (0,009)
	K	0,053 (0,013)
	r^2	0,99

Fonte: Autora.

Da Tabela 27 pode-se observar que os três modelos reológicos proporcionaram bons parâmetros de ajuste, apresentando elevados para o coeficiente de determinação (r^2), além de reforçarem o que foi concluído no item 5.1, de que a suspensão de microalgas *Chlorella sp* comportou-se como um fluido dilatante (devido ao índice de comportamento resultante ser maior que 1). Os valores da tensão inicial também foram nulos e bem próximos de zero, respectivamente, quando os pontos foram ajustados aos modelos reológicos de Bingham e Casson.

3.6 CONCLUSÕES

Dos resultados apresentados nos itens anteriores, pode-se concluir que:

- existe forte correlação entre os parâmetros K_C com η , K_{0C} com η , n com K_C , n com K_{0C} ;
- com relação à porcentagem de óleo, nota-se correlação relevante com os parâmetros K_C e K_{0C} .
- com relação à porcentagem de óleo e os parâmetros K_C e K_{0C} , a melhor situação correspondeu ao experimento 2.

3.7 RESULTADOS GERADOS COM A CONCLUSÃO DO PROJETO

A conclusão do projeto proporcionou a aquisição de equipamentos para a Escola de Engenharia de Lorena, no valor de R\$ 55.226,46 + U\$ 8.534,98, além de benefícios a alunos de graduação, com a concessão de bolsas de iniciação científica, gerando publicações em periódicos indexados e anais de congresso.

3.7.1 Bolsas de iniciação científica vinculadas ao projeto

- Ingrid Lima Costa. Cultivo da microalga *Chlorella sp* em reatores tipo raceway para posterior análise físico-química da biomassa extraída e do bioetanol resultante. 2016. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) – EEL/USP, Bolsista Fapesp (Processo N. 2016/04523-6).
- Heitor Michelassi Fazzolo. Cultivo da microalga *Chlorella sp* em reatores tipo raceway para posterior análise reológica das suspensões, do óleo extraído e do biodiesel resultante. 2016. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) – EEL/USP, Bolsista Fapesp (Processo N. 2016/00690-5).
- Mateus dos Santos Cristianini. Obtenção do biodiesel a partir de suspensões de *Chlorella sp*. 2014. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) – EEL/USP, Bolsista Fapesp (Processo N. 2014/17568-2).
- Pedro Henrique Gomes Vinhal. Análise do comportamento reológico do óleo extraído de suspensões da microalga *Chlorella sp* e do biodiesel resultante. 2014. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) – EEL/USP, Bolsista Fapesp (Processo N. 2014/17410-0).
- Hassan Serrano Saad. Análise do comportamento reológico de suspensões de *Chlorella sp* ao longo das suas diversas etapas em diferentes tempos de cultivo. 2014. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) – EEL/USP, Bolsista Fapesp (Processo N. 2014/17480-8).

3.7.2 Publicações relacionadas com o projeto

ZORN, S. M. F. E; GONÇALVES, B. C. M.; CANILHA, L.; GUIMARÃES, D. H. P.; SILVA, M. B. Extração de óleo microalgal por solventes orgânicos: uma alternativa para a produção de biodiesel. **Revista Janus**, Lorena, v. 24, p. 35-49, 2016.

PELEGRINE, D. H. G; LOURES, C. C.; BORGES, M. S. Chlorella sp microalgae suspensions – rheological analyzes at diferente culture times. **Energy & Fuels Technology**, Michigan, v. 1, 2016. Disponível em: <http://www.preprints.org/manuscript/201608.0041/v1>.

PELEGRINE, D. H. G; LOURES, C. C.; BORGES, M. S.; GONÇALVES, B. C. M. Rheological properties of microalgae suspensios, microalgal extracted oil and biodiesel. In: WORKSHOP ON BIOENERGY, RENEWABLE ENERGY AND GREEN BUILDING, 3. 2017. **Anais...** Guaratinguetá: Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.

PELEGRINE, D. H. G; LOURES, C. C.; BORGES, M. S. Analysis of the feasibility in using *Chlorella sp* microalgae for biodiesel production. In: INTERAMERICAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING, 28. 2016. **Anais...** Cusco: Interamerican Confederation of Chemical Engineering, 2016.

PELEGRINE, D. H. G; LOURES, C. C.; BORGES, M. S.; VINHAL, P. H. G.; CRISTIANINI, M. S.; SAADE, H. S. Determinação dos parâmetros reológicos da suspensão da microalga *Chlorella sp*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 27. 2015. **Anais...** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2015.

PELEGRINE, D. H. G; LOURES, C. C.; BORGES, M. S. Biodiesel production by *Chlorella minutissima* oil. In: WORLD CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING, 10. 2017. Barcelona. **Anais...**Barcelona: EFCE-Spain group, 2017.

PELEGRINE, D. H. G.; LOURES, C. C.; BORGES, M. S. *Chlorella sp* microalgae suspensions rheological behavior analyzes in different culture times. In: INTERNATIONAL CONGRESS AND EXPO ON BIOFUELS & BIOENERGY, 1. 2015. **Anais...**Valencia: Omics International, 2015.

REFERÊNCIAS

- ADESANYA, V. O.; VADILLO, D. C.; MACKLEY, M. R. The rheological characterization of algae suspensions for the production of biofuels. **Journal of Rheology**, Maryland, v. 56, p. 925-939, 2012.
- AMIN, S. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. **Energy Conversion and Management**, Irbid, v. 50, p. 1834-1840, 2009.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An introduction to rheology**. New York: Elsevier Publishers, 1989.
- BENEMANN, J.R.; AND OSWALD, W.J. **Systems and economic analysis of microalgae ponds for conversion of CO₂ to biomass. Final report**. United States: N. p., 1996. Web. doi:10.2172/493389. Disponível em: <https://www.osti.gov/servlets/purl/493389-FXQyZ2/webviewable/>
- BLIGH, E. G., DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification, **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v. 37, p. 911-917, 1959.
- BOURNE, M. C. **Food texture and viscosity: concept and measurement**. 2. ed. New York: Academic Press, 1982.
- BRANGEL, L.M. **Desenvolvimento de hidrogéis à base de quitosana e ácido lactobiótico com adição de nanoelementos**. 2011. 46 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- BRUNS, R. E.; NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S. **Como fazer experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.
- DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M.; BALAT, H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. **Energy Conversion and Management**, Irbid, v. 50, n. 7, p. 1746- 1760, 2009.
- DEMIRBRAS, A.; DEMIRBRAS, M. F. Importance of algae as a source of biodiesel. **Energy Conversion and Management**, Irbid, v. 52, n. 1, p. 163-170, 2011.
- FRANCISCO, E. C. et al. Lopes, E.J. Third generation biodiesel production from microalgae. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 5, p. 792-796, 2013.
- GUILLARD, R. R. L. Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates. In: SMITH, W. L., CHANLEY, MH. (Eds.). **Culture of marine invertebrate animals**. New York: Plenum, 1975.
- HAMINIUK, C. W. I. et al. Comportamento reológico de sistemas pécticos de polpas de frutas vermelhas. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 29, n. 1, p. 225-231, 2009.
- HE, Y.; WANG, Y.; SONG, X. High-effective denitrification of low C/N wastewater by

combined constructed wetland and biofilm-electrode reactor (CW-BER). **Bioresource Technology**, Lucknow, v. 203, p. 245-251, 2016.

HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of low and processing behaviour of fluid products. **Journal of Texture Studies**, New York, v. 2, n. 4, p. 393-418, 1971.

LEONARDI, G. R.; CAMPOS, P. M. B. G. Estabilidade de formulações cosméticas. **International Journal of Pharmaceutical Compound**, Oklahoma, v. 3, n. 4, p. 154-156, 2001.

LIRA, R. A. **Estudo do rendimento de biomassa da microalga nativa *Chlorella minutissima* visando a obtenção de biocombustíveis**. 2011. 119 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

LOURENÇO, S. O. **Cultivo de microalgas marinhas: princípios e aplicações**. São Carlos: RiMa. 2006.

LOURES, C. C. A. **Otimização do processo de cultivo da microalga *Chlorella minutissima* como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel**. 2016. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Faculdade de Engenharia de Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MAGRO, F. G.; DECESARO, A.; BERTICELLI, R.; COLLA, L. M. Bioethanol production using microalgae: a review. **Semina**, Londrina, v. 37, n. 1, p.159-174. 2016.

MARTÍN, M.; GROSSMANN, I. E. On the synthesis of sustainable biorefineries. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Salt Lake City, v. 52, p. 3044-3064, 2012.

MELO, R. R.; MENEZZI, C. H. S. Comportamento reológico da madeira e derivados. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 1, n. 1, p. 25-40, 2010.

NEOFOTIS, P. et al. Characterization and classification of highly productive microalgae strains discovered for biofuel and bioproduct generation. **Algal Research**, New Mexico, v. 15, p. 164-178, 2016.

PELEGRINE, D. H. G. **Comportamento reológico das polpas de manga e abacaxi**. 1999. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

PELEGRINE, D. H. G.; SILVA, F. C.; GASPARETTO, C. A. Rheological behavior of pineapple and mango pulps. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technology**, Georgia, v. 35, n. 8, p. 645-648, 2002.

PELEGRINE, D. H. G.; SILVA, M. B.; LOURES, C. C. *Chlorella sp* microalgae suspensions - rheological behaviour analyzes at different culture times. **Preprints Energy & Fuels**

Technology, 2016080041, 2016.

Disponível em: <http://www.preprints.org/manuscript/201608.0041/v1>.

PEREIRA, C. M. P. et al. Biodiesel renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 10, p. 2013-2018, 2012.

POHNDORF, R. S. et al. Production of lipids from microalgae *Spirulina* sp.: Influence of drying, cell disruption and extraction methods. **Biomass and Bioenergy**, Manchester, v. 93, p. 25-32, 2016.

PRAGYA, N.; PANDEY, K. K.; SAHOO, P. K. A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Belfast, v. 24, p. 159–171, 2013.

RANJAN, A.; PATIL, C.; MOHOLKAR, V. S. Mechanistic Assessment of Microalgal Lipid Extraction. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Pennsylvania, v. 49, p. 2979–2985, 2010.

SCHMITZ, R.; MAGRO, C. D.; COLLA, L. M. Environmental applications of microalgae. **Revista Ciatic**, Passo Fundo, v. 4, n. 1, p. 48-60, 2012.

SCHENK, P.M. et al. Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production. **Bioenergy Research**, California, v. 1, n. 1, p. 20-43, 2008.

SHARMA, S. K.; MULVANEY, S. J.; RIZVI, S. S. H. **Food processing engineering: theory and laboratory experiments**. United States of America: Wiley-Interscience, 2000.

SHIROMA, P. H. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonina e CMC: influência da concentração e do NaCl**. 2012. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SILVA, L. T.; GOUVEIA, L.; REIS, A. Integrated microbial processes for biofuels and high value-added products: the way to improve the cost effectiveness of biofuel production. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Munster, v. 98, p. 1043-1053, 2014.

SILVA, F.; PELEGRINE, D. H.G. ; GASPARETTO, C. Reologia do suco de acerola: efeitos da concentração e da temperatura. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 25, n. 1, p. 121-126, 2005.

SINGH, N. K.; DHAR, D. W. Microalgae as second generation biofuel. A review. **Agronomy Sustainable Development**, Paris, v. 31, n. 31, p. 605-629, 2011.

SINGH, R. P.; HELDMAN, D. R. **Introduction to food engineering**. 3. Ed. New York: Academic Press, 2003.

TIAN, X. et al. Lipase-catalyzed methanolysis of microalgae oil for biodiesel production and PUFAs concentration. **Catalysis Communication**, Rostock, v. 84, p. 44–47, 2016.

TISCHER, P. C. S. **Estrutura química, propriedades reológicas e atividade antiviral das galactanas sulfatadas das algas vermelhas *Meristiella gelidium* e *Gymnogongrus (gigartinales)***. 2006. 174 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica e Biologia Molecular) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

WILEMAN, A.; OZKAN, A.; BERBEROGLU, H. Rheological properties of algae slurries for minimizing harvesting energy requirements in biofuel production. **Bioresource Technology**, Lucknow, v. 104, p. 432-439, 2012.

XIA, C.; ZHANG, J.; HU, B. A new cultivation method for microbial oil production: cell pelletization and lipid accumulation by *Mucor circinelloides*. **Biotechnology for Biofuels**, Georgia, v. 4, p. 4-15, 2011.

ZORN, S. M. F. E. **Desenvolvimento do processo de extração de lipídios da biomassa de microalgas marinhas**. 2017. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

ZHU, L. et al. Biodiesel production from algae cultivated in winter with artificial wastewater through pH regulation by acetic acid. **Applied Energy**, Vasteras, v. 128, p. 103-110, 2014.

4 PARTE IV: PROJEÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desde o meu recrutamento à Universidade de São Paulo, tenho me empenhado em manter as atividades bem distribuídas em ensino, pesquisa, extensão e gestão universitária, considerando-se que todas estas atividades são extremamente importantes e são a base de sustentação de uma universidade moderna, competente e produtiva.

Dentre as atividades de PESQUISA, a captação de recursos em agências de fomento destaca-se como uma das atividades de maior importância na carreira docente. Desta maneira, após a conclusão do projeto Fapesp 2014/03244-0, submeti outro projeto de pesquisa (Fapesp 2016/234126-6), o qual foi aprovado em maio de 2017.

O projeto 2016/23416-6 apresenta-se como uma continuação do projeto 2014/03244-0 e tem por objetivo analisar o comportamento reológico de suspensões da microalga *Chlorella sp* cultivada em chorume (lixiviado de aterro sanitário), em dois tipos de reator (*Raceway* e *Air Lift*), além de avaliar a obtenção de biodiesel, bioetanol e biogás a partir da biomassa microalgal. Para cada tipo de reator, estão sendo avaliados os efeitos dos fatores: concentração do chorume, concentração de CO₂ na corrente gasosa, vazão de aeração no reator e: frequência de rotação do agitador (no caso da *Raceway*), ou vazão da corrente de alimentação (para o reator tipo *Air Lift*). Um arranjo ortogonal de Taguchi L₉ está sendo utilizado, para avaliar os efeitos desses quatro fatores nas seguintes variáveis de resposta: parâmetros reológicos, concentração de biomassa e produtividade em: carboidratos, proteínas e lipídeos. O óleo acumulado nas células microalgais já foi extraído e analisado em projeto paralelo (Fapesp 2016/00690-5) e a biomassa residual está sendo analisada quanto aos parâmetros reológicos e à composição (em cinzas, carboidratos e proteínas). Para obtenção de biomassa em quantidade suficiente para os ensaios de produção do biogás e do bioetanol, as melhores condições de cultivo apontadas pela análise dos resultados do planejamento experimental com relação à produtividade de carboidratos será repetido, para cada tipo de reator. A produção do biogás e do bioetanol será avaliada.

Outros projetos estão sendo encabeçados, em conjunto com outros docentes do Departamento de Engenharia Química da EEL/USP, e serão submetidos a outras a agências de fomento (CAPES, FINEP, CNPq), de modo a contribuir com a expansão da infra-estrutura, além de envolver um número de alunos cada vez maior na pesquisa. Os resultados obtidos serão submetidos para publicação em periódicos, congressos e seminários.

Com relação aos resultados referentes aos projetos já concluídos, uma parceria com o

professor Pedro Arce (DEQUI, EEL/USP) foi feita, onde os resultados obtidos estão sendo analisados por Rede Neural Artificial Aumentada (RNAA) como uma alternativa promissora para resolução de Problemas de Otimização Combinatória.

Com relação às atividades de ENSINO na pós-graduação, além da disciplina de Fenômenos de Transporte (obrigatória no programa de Mestrado em Engenharia Química), tenho também interesse em atuar no Programa de Doutorado em Engenharia Química, ministrando disciplinas e orientando alunos.

Dentre as atividades de EXTENSÃO, reforçando a experiência positiva da Feira de Profissões realizada em 2016, haverá empenho em submeter projetos anuais de extensão. Além disso, também me disponibilizo em participar de Comissões (Conselhos ou Congregação) e auxiliar o Departamento de Engenharia Química na criação de cursos de especialização. A busca por parcerias com empresas situadas na região do Vale do Paraíba também será levada em consideração, para prestação de serviços de ensaios reológicos, cujos recursos captados possibilitarão a manutenção e aquisição de diversos equipamentos além do custear a maioria das despesas de materiais de consumo do DEQUI.

Recentemente, me inscrevi no Conselho Estadual de Educação, de modo a poder emitir pareceres sobre a criação e reconhecimento de cursos em outras universidades. Até o momento, emiti os seguintes pareceres:

- Aprovação prévia do projeto do curso de bacharelado em Engenharia de Alimentos na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Penápolis (FAPIPE), solicitado pelo Conselho Estadual de Educação (CEE/SP), Deliberação CEE nº 142/2016;
- Aprovação do projeto de renovação do reconhecimento do curso de Engenharia de Alimentos na Faculdade Adamantinenses Integradas (FAI), solicitado pelo Conselho Estadual de Educação (CEE/SP), Deliberação CEE nº 115/2008.

Dentre as atividades de GESTÃO, tenho auxiliado o Departamento de Engenharia Química (DEQUI), participando como membro de conselho de curso. Em fevereiro de 2017, o meu nome foi indicado a fazer parte, como suplente, da Coordenação do Curso de graduação de Engenharia Química noturno. Aproveito o ensejo para externar os meus agradecimentos aos membros deste conselho por este voto de confiança.

Em outubro de 2017, com a licença-maternidade da docente Livia Chaguri Carvalho, assumi o cargo de coordenadora do curso.

Além das atividades de gestão anteriormente mencionadas, participo da Congregação da Escola de Engenharia de Lorena, como membro suplente da Profa. Dra. Simone Medeiros,

desde agosto de 2017. Tenho também atuado como coordenadora das seguintes disciplinas de graduação do curso de Engenharia Química:

- Fenômenos de Transporte 2 (LOQ 4084), PROGRAMA: Conceitos fundamentais de transferência de calor: condução, convecção e radiação; Mecanismos combinados de transferência de calor; Condução: Equação geral da condução de calor; Condições de contorno; Condução unidimensional em regime permanente; Condução em regime transiente; Convecção: Conceitos básicos; - Convecção livre; Convecção forçada no interior de dutos; Convecção forçada no escoamento sobre corpos;
- Laboratório de Engenharia Química 2 (LOQ 4061), PROGRAMA: Determinação do coeficiente de difusão em líquidos: variação da concentração em compartimentos separados por meio poroso em função do tempo; Determinação do coeficiente de transferência de massa em sistemas gás-líquido: avaliação do coeficiente de transferência de massa entre ar e líquidos empregando tubos horizontais; Curvas características de bombas hidráulicas: determinação da curva característica H_b x vazão para bombas centrífugas; Associação de bombas centrífugas: avaliar efeitos de bombas em série e paralelo no tocante vazão e altura manométrica; Filtração: operação e análise dos resultados de um processo de separação usando filtro prensa; Sedimentação.