



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Harvey Alexander Villa Vélez

**Estudo do ultrassom de potência no pré-tratamento do material
lignocelulósico de resíduos da bananeira**

**São José do Rio Preto
2015**

Harvey Alexander Villa Vélez

**Estudo do ultrassom de potência no pré-tratamento do material
lignocelulósico de resíduos da bananeira**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração: Engenharia de Alimentos, junto ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus São José do Rio Preto.

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

Prof. Dr. Henry Alexander Váquiro
Universidad del Tolima – Ibagué, Colômbia
Co-orientador

São José do Rio Preto

2015

Villa Vélez, Harvey Alexander.

Estudo do ultrassom de potência no pré-tratamento do material
lignocelulósico de resíduos da bananeira / Harvey Alexander Villa Vélez
– São José do Rio Preto, 2015
108 f. : il.

Orientador: Javier Telis Romero

Co-orientador : Henry Alexander Váquiro Herrera

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

1. Biomassa lignocelulósica. 2. Campos acústicos. 3. Modelagem –
Simulação. 4. Ultrassom de potência. I. Telis Romero, Javier. II.
Váquiro Herrera, Henry Alexander. III. Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Biociências, Letras e
Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 620.91

HARVEY ALEXANDER VILLA VÉLEZ

**Estudo do ultrassom de potência no pré-tratamento do material lignocelulósico de
resíduos da bananeira**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração: Engenharia de Alimentos, junto ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Ana Cristina de Souza
UFTM – Uberaba

Prof. Dr. Marinonio Lopes Cornelio
UNESP – São José do Rio Preto

Profa. Dra. Maria Aparecida Mauro
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Renato Alexandre Ferreira Cabral
Fundação Armando Alvares Penteado – Ribeirão
Preto

São Jose do Rio Preto, 27 de Janeiro de 2015

Dedicatória

Dedico este trabalho para toda a minha família, em especial, a minha mãe Rubiela, minha esposa Diana, meu filho Gustavo, meu sobrinho Lucas e meu irmão Stiven, que com todo seu amor, esforço, paciência, companhia e conselhos fizeram com que o sonho de ser um doutor se tornasse possível.

Vocês são a luz da minha vida!

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a DEUS por todas as bênçãos dadas. Minha vida e meu futuro sempre estarão em suas mãos.

A meu anjo que sempre está me observando e guiando-me pelo caminho correto e do bem, meu Pai, Gustavo Villa.

À minha família que sempre esteve presente o tempo todo, abuela Teresa, tia Nelly, tia Patricia, prima Yeraldin, afiliado Cristian e todos os que formam a família Villa Vélez.

A meu COMPA José Martins da Silva (Pepe), você é um ser humano maravilhoso e sempre serei grato por tudo... tudo... tudo.

A meu amigo Newton Mayer e sua família, simplesmente amo vocês.

Aos meus grandes amigos no Brasil Diego Canizares, Augusto, Neusa Aparecida, Luiz Camolezzi, Felipe Marçal, Kelly Tafari Catelam, Daniele, Leandro, Ana Paula Prette, Tatiane Silva, Angélica Pérez, Erick, Arianne Movio, Gisandro, Sergipe, Felipe Ravazzi, Julianne Silva, André, Carlos, Rehanna e Anwar, cada momento compartilhado e vivido com vocês sempre estará em meu coração, vocês são a segunda família aqui no Brasil.

Às minhas professoras e amigas Gilma Medina, Olga Lucia, Apolonia Bedoya, Luz Dary Aristizabal, Angela León Peláez, todos seus conselhos e conhecimentos foram bem aprendidos e aplicados, adoro vocês!

Aos meus grandes amigos na Colômbia Guille, Claudia, Bibiana, Mario, Marcela Medina, Rigo, Ivan, Juan, Willy, Paulo, José David, Maryluz e todos os que sempre estiveram juntos, a distância nunca vai mudar o que sinto por vocês.

Às minhas alunas de IC Heloisa Mininel e Thaís Bothelo, obrigado por toda a ajuda no laboratório e pela amizade fora dele também, espero algum dia poder continuar trabalhando com vocês.

A meu orientador Javier Telis Romero, que com todo(eu tiraria este todo) seu apoio tornou todo esse trabalho possível, de quem espero futuramente ser um bom colega.

Aos professores, Francisco, Vânia, Cida, Ana Carolina, Natália que sempre nos agradeceram com sua ajuda a todo momento.

Ao pessoal da seção de pós-graduação, Alex, Maurício, Sílvia, Sílvia Emiko, Rosemar e Victor, pela ajuda nesses seis anos, espero que futuramente possa contar com vocês.

À Unesp, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Câmpus São José do Rio Preto, por servir como minha casa durante esses seis anos da minha vida.

À CAPES pelo suporte com a bolsa de estudos de doutorado.

À FAPESP pela ajuda com o suporte financeiro para o desenvolvimento do projeto de pesquisa.

Aos técnicos, Ginaldo, Jessuino, Alana e Tânia, por todo o trabalho e ajuda!

Aos meus colegas de laboratório, que sempre estiveram aí para me ajudar quando precisei.

Ao meu co-orientador Henry Alexander Váquiro Herrera por toda sua ajuda e assessoria na tese.

Em fim, a todos meus seres queridos que sempre tiveram boas intenções, muito obrigado por todo!!!

Os nossos pais amam-nos porque somos seus filhos, é um fato inalterável. Nos momentos de sucesso, isso pode parecer irrelevante, mas nas ocasiões de fracasso, oferecem um consolo e uma segurança que não se encontram em qualquer outro lugar.

Bertrand Russell

Resumo

A hidrólise do material lignocelulósico por processos não térmicos como o ultrassom de potência, oferece uma alternativa não poluente e uma oportunidade de aumentar a produção de açúcares redutores e totais na etapa de pré-tratamento, para posterior aplicação de agentes biológicos ou químicos. No entanto, as principais desvantagens desse processo são os poucos estudos documentados na literatura sobre sua aplicação na indústria de etanol e a dificuldade de estudar seu mecanismo de ação no material. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi estudar a aplicação do ultrassom de potência no pré-tratamento do material lignocelulósico de resíduos da bananeira (pedúnculo). Primeiramente, a composição química do pedúnculo seco foi determinada através dos métodos oficiais. Análises experimentais foram realizadas para determinar o calor específico (c_p , kJ/kg °C) e a densidade (ρ , kg/m³) de soluções aquosas acidificadas de pedúnculo em pó, através de calorimetria diferencial analítica (DSC) e picnometria, respectivamente. Modelos de primeira ordem em função do pH, temperatura e concentração de biomassa foram obtidos para o calor específico e a densidade, através do método “stepwise regression”. Uma vez obtidos os modelos para c_p e ρ , foi possível calcular os campos acústicos nas soluções aquosas de pedúnculo em pó empregando o método calorimétrico, encontrando-se uma relação inversamente proporcional entre a potência acústica e intensidade acústica transmitida ao sistema com a concentração de biomassa. Além disso, foi realizado um planejamento experimental para determinar o efeito dos fatores: concentração de biomassa (x , g/mL), potência nominal de ultrassom (U , W), pH e tempo (t , min) sobre as respostas: produção de açúcares totais (S_T , mg/g) e açúcares redutores (S_R , mg/g). Para isto, foi usado um processador ultrassônico que opera a uma frequência de 24 kHz e potência nominal de 1500 W. Os resultados experimentais mostraram que os fatores concentração de biomassa e potência nominal de ultrassom têm a maior influência sobre as respostas S_T e S_R . Finalmente, análises de microscopia foram realizadas para observar o efeito do ultrassom de potência em diferentes níveis de concentração de biomassa e tempo.

Palavras-chave: Pedúnculo, biomassa aquosa, DSC, MATLAB, modelagem, Redes Neurais Artificiais.

Abstract

The hydrolysis of lignocellulosic material by non-thermal process as the high-intensity ultrasound provides a non-polluting method and the opportunity to increase the production of total and reducing sugars in the pretreatment process, for further use by biological or chemical agents. However, the major disadvantages of these methodologies are the little documentation about the application in the ethanol industry and the difficulty to study the action mechanism in the material. Thus, the aim of this work was to study of power ultrasound effects on the pretreatment of lignocellulosic material of banana waste (flower stalk). First, a chemical composition of dried flower stalk was determined by official methods. Experimental analyses were realized to determine the specific heat capacity (c_p , kJ/kg °C) and the density (ρ , kg/m³) of the acidified aqueous solutions of flower-stalk powder, by differential scanning calorimetric (DSC) and pycnometry methods, respectively. First order models as a function of pH, temperature and biomass concentration were obtained for the properties specific heat capacity and density, using the stepwise regression method. Once obtained the models for the c_p and ρ , a determination of the acoustic fields in the aqueous solutions of flower-stalk powder by the calorimetric method was carried out, being found an indirect relationship between the power transferred and acoustic intensities in the system with the biomass concentration. Moreover, an experimental design was carried out to determine the effects of the factors: biomass concentration (x , g/mL) nominal power ultrasound (U , W), pH and time (t , min) under the responses: total sugars yield (S_T , mg/g) and reducing sugars yield (S_R , mg/g). For this, an ultrasonic processor with frequency of 24 kHz and nominal power of 1500 W was employed. Experimental results showed that the factors biomass concentration and nominal power ultrasound has the most influence on the responses S_T e S_R . Finally, analysis of microscopy was carried out to observe the effect of the high-intensity ultrasound at different levels of biomass concentration and time.

Keywords: Flower-stalk, aqueous biomass, DSC, MATLAB, modeling, Artificial Neural Networks.

Índice

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Índice.....	iii
Índice de tabelas.....	vi
Índice de figuras.....	vii
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. Agro-resíduos.....	4
2.2. Características físicas do material lignocelulósico.....	4
2.3. Características químicas do material lignocelulósico.....	5
2.3.1. Celulose.....	6
2.3.2. Hemicelulose.....	9
2.3.3. Lignina.....	11
2.4. O material lignocelulósico como co-produto da indústria energética.....	12
2.5. Pré-tratamento do material lignocelulósico.....	13
2.5.1. Hidrólise alcalina.....	14
2.5.2. Hidrólise ácida.....	15
2.5.3. Hidrólise enzimática.....	16
2.5.4. Métodos alternativos.....	17
2.6. Ultrassom.....	19
2.6.1. Generalidades.....	19
2.6.2. Ultrassom de potência.....	20
2.6.3. Equipamentos de ultrassom de potência.....	21
2.6.3.1. Banhos ultrassônicos.....	22
2.6.3.2. Sistemas tipo sonda.....	23
2.6.4. Tipos de transdutores.....	26
2.6.4.1. Transdutores operados por meio de fluidos.....	27
2.6.4.2. Transdutores magnetoestrictivos.....	28
2.6.4.3. Transdutores piezoelétricos.....	29
2.6.5. Perspectivas de aplicação do ultrassom de potência na indústria.....	30
2.6.5.1. US de potência – Secagem.....	31

2.6.5.2. US de potência – Desidratação osmótica.....	33
2.6.5.3. US de potência – Extração com solventes.....	34
2.6.5.4. US de potência – Controle de qualidade.....	34
2.6.5.5. US de potência – Pré-tratamento de biomassa.....	35
2.6.6. Parâmetros ultrassônicos.....	36
2.6.6.1. Frequência.....	37
2.6.6.2. Comprimento de onda.....	37
2.6.6.3. Fase.....	38
2.6.6.4. Intensidade.....	39
2.6.6.5. Densidade de energia.....	39
2.6.6.6. Potência.....	39
2.6.6.7. Impedância acústica.....	40
2.6.6.8. Atenuação.....	41
2.7. Medida da potência ultrassônica.....	42
2.7.1. Hidrofonos.....	43
2.7.2. Métodos calorimétricos.....	44
2.7.3. Outros métodos de medida do campo ultrassônico.....	46
3. Material e Métodos.....	47
3.1. Material.....	47
3.2. Preparação das amostras.....	47
3.3. Caracterização química e física das diferentes amostras de pedúnculo em pó.....	48
3.3.1. Caracterização química.....	48
3.3.2. Calor específico.....	49
3.3.2.1. Preparação das amostras.....	49
3.3.2.2. Determinação do calor específico.....	50
3.3.3. Determinação da densidade.....	51
3.4. Determinação dos campos acústicos.....	52
3.5. Experimentos de hidrólise com ultrassom de potência.....	53
3.5.1. Planejamento experimental.....	53
3.5.2. Pré-tratamento da biomassa.....	54
3.5.3. Determinação experimental do conteúdo de açúcar total e açúcar redutor.....	55
3.5.4. Análise de microscopia das amostras pré-tratadas com ultrassom de potência.....	56
3.6. Abordagens matemáticas e estatísticas.....	56

4. Resultados e Discussão.....	59
4.1. Análise química do pedúnculo de banana nanica em pó.....	59
4.2. Resultados experimentais do calor específico e análise estatística.....	61
4.3. Resultados experimentais da densidade e análise estatística.....	65
4.4. Estudo dos campos acústicos para as soluções aquosas de pedúnculo em pó.....	67
4.5. Estudos de pré-tratamento das soluções aquosas de biomassa com ultrassom de potência.....	74
4.5.1. Resultados das produção de açúcar total e redutor.....	74
4.5.2. Efeitos do US de potência na estrutura da biomassa.....	78
4.5.3. Modelagem matemática pela metodologia de superfície de resposta.....	79
4.5.4. Modelagem matemática pelo método passo a passo.....	80
4.5.5. Modelagem matemática por redes neurais artificiais.....	82
5. Conclusões.....	87
6. Sugestões para futuros trabalhos.....	89
7. Bibliografia.....	90

Índice de tabelas

Tabela 3.1. Concentrações de ácido sulfúrico* na solução acidificada.....	48
Tabela 3.2. Fatores e níveis do desenho experimental.....	54
Tabela 4.1. Análise química do pedúnculo de banana nanica.....	59
Tabela 4.2. Calor específico das soluções aquosas de pedúnculo em pó*.....	62
Tabela 4.3. Resultados da modelagem pelo método stepwise regression para o c_p	63
Tabela 4.4. Densidade das soluções aquosas de pedúnculo em pó.....	65
Tabela 4.5. Resultados da modelagem pelo método stepwise regression para ρ	66
Tabela 4.6. Parâmetros da regressão para os valores experimentais de Temperatura vs. Tempo para as diferentes soluções de biomassa, pH de 3 – 7 e potências nominais de 120 – 320 W.....	70
Tabela 4.7. Resultados dos campos acústicos na solução aquosa de biomassa.....	71
Tabela 4.8. Resultados dos modelos preditos para as propriedades acústicas de soluções aquosas de biomassa em função dos parâmetros experimentais a 1 cm da posição da sonda.....	72
Tabela 4.9. Resultados das respostas conteúdo de açúcar total e açúcar redutor para o desenho experimental.....	75
Tabela 4.10. Resultados do modelo para as respostas S_T e S_R pelo método stepwise regression.....	81
Tabela 4.11. Resultados e validação estatísticas das redes neurais artificiais empregadas na modelagem das respostas S_T e S_R	82

Índice de figuras

Figura 2.1. Estrutura celular.....	6
Figura 2.2. Estrutura molecular parcial da celulose $[(C_6H_{10}O_5)_x]$ na forma 1,4- β -glocupiranose.....	7
Figura 2.3. Diferença supramolecular de celulose I e celulose II. Os átomos de hidrogênio não estão indicados.....	8
Figura 2.4. Visualização da projeção axial (parte superior) e da projeção plana (parte inferior) da estrutura cristalina da celulose tipo I. A projeção plana mostra a rede das ligações das pontes de hidrogênio no interior das camadas.....	9
Figura 2.5. Monômeros que compõem a hemicelulose.....	10
Figura 2.6. Estrutura parcial da hemicelulose.....	11
Figura 2.7. Unidades principais da lignina.....	11
Figura 2.8. Esquema simples de um processo de produção de etanol de segunda geração.....	17
Figura 2.9. O espectro do som.....	19
Figura 2.10. Ilustração dos eventos de formação das bolhas, crescimento e subsequente colapso ao longo de vários ciclos acústicos. A bolha oscila em fase com as ondas sonoras aplicadas, contrai durante compressão e expande durante rarefação.....	21
Figura 2.11. Seção de um banho de ultrassons. Detalhe da formação da onda estacionária principal.....	23
Figura 2.12. Sistema tipo sonda para aplicação de ultrassom de potência.....	24
Figura 2.13. Diferentes tipos de sondas acústicas e seus fatores de amplificação.....	25
Figura 2.14. Estrutura de um transdutor de prato escalonado.....	26
Figura 2.15. Esquema de um transdutor operado por meio de fluidos.....	27
Figura 2.16. Princípio de aplicação de um transdutor magnetoestritivo.....	28
Figura 2.17. O efeito piezoelétrico.....	29
Figura 2.18. Esquema de um transdutor piezoelétrico tipo sanduíche.....	30
Figura 2.19. Secagem convectiva assistida com ultrassom.....	32
Figura 2.20. Secagem convectiva com aplicação de ultrassom indireto.....	32
Figura 2.21. Ilustração da aplicação do ultrassom de potência no processo de obtenção de etanol de segunda geração.....	36
Figura 2.22. A frequência f de uma onda é o número de ciclos das ondas que passam	

através de um observador estacionário por segundo. O comprimento da onda, λ , é a distância entre os ciclos das ondas.....	37
Figura 2.23. (a) Descrição de uma fase dentro de um ciclo de oscilações, medido em graus. (b) Comparação de suas ondas com a mesma amplitude e frequência em termos de diferença de fase.....	38
Figura 2.24. Exemplo de projeto de um hidrofone piezoelétrico.....	44
Figura 3.1. Preparação da amostra de pedúnculo de banana nanica para os ensaios experimentais.....	47
Figura 3.2. Esquema de preparação das amostras para a determinação do calor específico.....	50
Figura 3.3. Equipamento ultrassônico UP 400S.....	52
Figura 3.4. Determinação da posição do termopar para os estudos de campos acústicos.....	53
Figura 3.5. Equipamento ultrassônico VCX 1500 HV.....	55
Figura 4.1. Análise de residuais dos valores experimentais e calculados do c_p	64
Figura 4.2. Valores experimentais (pH = 3 (*), pH = 4 ($\diamond$), pH = 5 (+), pH = 6 (Δ), pH = 7 ($\circ$)) e calculados ($\square$) do calor específico, em função da temperatura e concentração de biomassa.....	65
Figura 4.3. Análise de residuais dos valores experimentais e calculados da ρ	67
Figura 4.4. Valores experimentais (pH = 3 (*), pH = 4 ($\diamond$), pH = 5 (+), pH = 6 (Δ), pH = 7 ($\circ$)) e calculados ($\square$) da densidade em função da temperatura e concentração de biomassa.....	67
Figura 4.5. Incremento da temperatura das soluções aquosas de pedúnculo em pó para as potências nominais de 120 – 320 W, concentrações de biomassa de 0.040 ($\circ$), 0.060 (Δ), 0.080 ($\square$) e 0.100 (*) g/mL e níveis de pH de 3, 5, e 7.....	69
Figura 4.6. Análise dos residuais entre os valores experimentais e calculados da potência real transmitida (a) e intensidade acústica (b), na solução aquosa de biomassa...	73
Figura 4.7. Valores experimentais e calculados da potência real transmitida (a) e intensidade acústica (b) na solução aquosa de biomassa pelo modelo desenvolvido no método stepwise regression.....	74
Figura 4.8. Imagens SEM à magnificação de 20 μ m para a biomassa de pedúnculo de banana nanica pré-tratada com ultrassom de potência.....	78
Figura 4.9. Análise de residuais dos valores experimentais e calculados das respostas S_T e S_R pela ANN cascade-forward.....	83

Figura 4.10. Arquitetura da ANN cascade-forward obtida com o melhor desempenho na simulação das respostas S_T e S_R	84
Figura 4.11. Simulação das respostas S_T e S_R através da ANN cascade-forward como uma função da potência nominal (U , W) e concentração de biomassa (x , g/mL), nos diferentes tempos de sonicação (30, 60 e 90 min).....	85

1. Introdução

A banana é um dos produtos mais consumidos no mundo, representando aproximadamente 40% do comércio mundial de frutas. Países como Brasil, Equador, Colômbia e Costa Rica, possuem uma cultura bananeira de grande importância tanto no âmbito nacional, como internacional. Atualmente, o Brasil ocupa o terceiro lugar em produção, com um total de 7 milhões de toneladas, e o décimo oitavo lugar em exportação com um total de 185.721 toneladas (FAOSTAT, 2013). Estima-se que 30% da produção interna deste produto é desperdiçada e, por cada hectare de banana cultivada, cerca de 220 toneladas de resíduos vegetais são geradas, causando problemas de contaminação nos setores bananeiros industriais e rurais (BOUALLAGUI, 2005; GUYLÈNE; BERTHE; FAHRASMANE, 2009). Estes resíduos contêm, aproximadamente, entre 8 e 18% de sólidos totais, dos quais 86 a 92% são sólidos orgânicos. A fração orgânica possui em torno de 75% do material biodegradável (açúcares e hemicelulose), 9% de celulose e 5% de lignina. Na planta da banana, as partes que contêm maior quantidade de material fibroso são: o ráquis ou pedúnculo, o pseudocaule, o pedicelo, a casca e o coração ou flor masculina. Estes materiais ricos em celulose estão sendo testados atualmente devido ao grande potencial de sua aplicação na produção de etanol, como biofiltros para a adsorção de metais pesados (MENON; RAO, 2012) e para o tratamento de águas residuais (ARVANITOYANNIS, 2008).

Na área de produção de etanol, foram pesquisadas as melhores alternativas na obtenção de biomassa fermentável a partir destes resíduos, onde a hidrólise ácida branda ou enzimática oferece as melhores alternativas. Atualmente, estes métodos não são 100% eficientes e são temas de grandes pesquisas no âmbito nacional e internacional (BAIG et al., 2004; REUSS et al., 1997). Como na maioria dos resíduos agrícolas, os diferentes componentes de origem orgânica presentes encontram-se misturados com a água interna no material. Além da aplicação de métodos de conservação, como a secagem, que proporcionam uma diminuição da carga microbiana, concentração de nutrientes e disponibilidade para seu processamento, outro método alternativo deve ser empregado neste campo.

No passado, as indústrias que utilizaram o pré-tratamento ácido combinado com um processo biológico ou físico foram pouco relatados, devido aos elevados custos operacionais, rendimentos baixos de etanol e geração de grandes quantidades de subprodutos da lignina que eram difíceis de serem utilizados, além do alto consumo de água para neutralização da biomassa após pré-tratamento (RØDSRUD; LERSCH; SJÖDE, 2012; VASSILEV et al., 2013). Atualmente, as metodologias de processos combinados tornaram-se a prática mais

comum devido ao rápido crescimento tecnológico da indústria de bioetanol de primeira geração, permitindo de uma forma simultânea, o estudo, a pesquisa e a aplicação de novas tecnologias para as indústrias de etanol da segunda geração (MACRELLI; MOGENSEN; ZACCHI, 2012; VON SCHENCK; BERGLIN; UUSITALO, 2013). Assim, um interesse crescente tem sido relatado para utilizar os resíduos de biomassa lignocelulósica como matéria prima para processos de biotecnologia industrial (LANGAN et al., 2011). Isso não se deve apenas pelo material lignocelulósico (segunda geração) ser uma matéria prima mais barata em comparação com matérias primas de primeira geração, mas também porque seu uso não compete com o fornecimento de alimentos, o que o torna um material amigável ao meio ambiente e importante na indústria de biocombustíveis e de bioprocessos (HOOGWIJK et al., 2003).

O ultrassom é considerado como uma tecnologia emergente na indústria de processamento de alimentos, tendo dois tipos de aplicações. A primeira é o uso do som como uma ferramenta de diagnóstico, por exemplo, na avaliação não-destrutiva, enquanto a segunda é o uso de som como uma fonte de energia, por exemplo, em sono-química. Essas aplicações envolvem diferentes faixas de frequência de ultrassom que são fonte ativa de pesquisa e desenvolvimento (DA-WEN, 2005). Atualmente, a utilização de ondas ultrassônicas na degradação de material celulósico é considerada um método poderoso porque as características de sua propagação estão diretamente relacionadas com as propriedades do material. É sabido que antes da deformação do material, geralmente ocorre uma deformação plástica devido a um comportamento mecânico não linear. Quando uma onda ultrassônica se propaga através do material, fortes efeitos não lineares serão gerados devido às propriedades elásticas não lineares do material. Portanto, pode-se esperar que o grau de degradação do material possa ser avaliado através de medidas da linearidade da onda de ultrassom propagada através do material em estudo (KYUNG-YOUNG, 2000).

Para isto, a presente pesquisa tem como objetivo principal estudar o efeito do ultrassom de potência no pré-tratamento do material lignocelulósico de resíduos da bananeira (pedúnculo), visando sua possível aplicação na indústria de bioetanol.

Para cumprir com o objetivo principal, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- ▲ Determinar a composição química do pedúnculo de bananeira.
- ▲ Determinar o calor específico e a densidade de soluções aquosas acidificadas de pedúnculo em pó.

- ▲ Estudar a propagação da energia acústica nas soluções aquosas acidificadas de pedúnculo em pó.
- ▲ Estudar a influência do ultrassom de potência na hidrólise do material lignocelulósico do pedúnculo da bananeira.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Agro-resíduos

A agroindústria tem se expandido cada vez mais para atender a crescente demanda populacional por alimentos. Dentro desse contexto, o Brasil, com sua economia fortemente baseada no agronegócio, contribui para a geração de grande quantidade de resíduos agroindustriais resultantes das atividades de processamento. Esses resíduos, em muitas situações, representam um grave problema, pois, aparentemente sem aplicação viável são descartados diretamente no meio ambiente (ALBUQUERQUE, 2009).

De acordo com Hon (1996), os resíduos agroindustriais, compostos principalmente de material lignocelulósico ou biomassa, são atualmente umas das principais fontes energéticas renováveis de século XXI, amplamente exploradas e pesquisadas em função da crise energética de 1973. A biomassa está presente na natureza, com aproximadamente 172 bilhões ton/ano, sendo que 82% constitui-se de material lignocelulósico proveniente principalmente das árvores, resíduos agrícolas, plantas aquáticas, gramíneas e substâncias vegetais.

A quantidade de substâncias reutilizáveis é inúmera, as quais dependem da existência de uma tecnologia adequada para dar uma correta aplicação, seja como produto comercial, como matéria-prima para processos secundários, como fonte funcional, ou como ingrediente para novos produtos. Numerosas aplicações podem ser realizadas, dando um valor agregado ao material, onde a reciclagem, preparação e pré-tratamento devem ser eficientes para garantir uma correta relação custo-benefício no processamento da biomassa (ARVANITOYANNIS, 2008; HON, 1996).

2.2. Características físicas do material lignocelulósico

Devido a sua diversidade na natureza, cada espécie de planta, fruta, árvore e gramínea apresentam diferenças em sua composição química, assim com em suas propriedades físicas e mecânicas. Como principais características físicas dos materiais lignocelulósicos, têm-se: boa capacidade como isolante térmico e elétrico, pouca contração e expansão térmica e boas propriedades acústicas. Além disso, a resistência quando aplicada uma força é muito elevada para as fibras lignocelulósicas, quando comparada com outros tipos de fibras (HON, 1996). Basicamente, a biomassa é um hidrocarboneto, constituído por átomos de oxigênio, diferenciando-se dos combustíveis fósseis. A presença desse átomo faz com que a biomassa

requeria menos oxigênio do ar, sendo menos poluente, mas conseqüentemente sua quantidade de energia a ser liberada é reduzida, diminuindo assim seu poder calorífico (MOERS et al., 2011).

Apesar de suas boas características, o material lignocelulósico apresenta alguns problemas. Na maioria das vezes, é relativamente higroscópico, sendo que suas propriedades de contração-expansão térmica são afetadas diretamente pela temperatura e umidade relativa circundante. Esta instabilidade dimensional é certamente uma desvantagem, além de sua alta inflamabilidade. Os materiais lignocelulósicos também são sensíveis ao tempo e incidência da luz solar, provocando descoloração e deterioração na estrutura. Com relação à utilização, estes recursos renováveis precisam de pré-tratamentos para ser viavelmente competitivos, onde o estudo de seus efeitos sobre as propriedades desses materiais tem sido pouco abordado (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

2.3. Características químicas do material lignocelulósico

Vários materiais celulósicos disponíveis na natureza necessitam de ser analisados como potenciais matérias-primas para tratamentos químicos e para produção de combustíveis (BOUALLAGUI, 2005). Assim, o substrato real encontrado nos organismos celulolíticos varia muito na composição e complexidade, que vai desde o material facilmente degradável da parede celular primária até o material densamente lignificado da madeira (FENGEL; WEGENER, 1984).

As microfibras de celulose funcionam como reforço estrutural da célula vegetal, que por sua vez, são incorporadas em uma rede de outros polissacarídeos que são chamados coletivamente de hemicelulose (Figura 2.1). Estas células vegetais são mantidas juntas por uma lamela média, que consiste principalmente de lignina e pectina. Em primeiro lugar, uma fina parede principal, que é suficientemente flexível para permitir uma expansão devido ao crescimento, é formada por uma estrutura flexível e curta, moderadamente cristalina, de microfibras de celulose. Quando a célula atinge sua forma final (uma parede mais densa), estas são depositadas em outras paredes secundárias e unidas com microfibras longas e altamente cristalinas (SANDGREN; STÅHLBERG; MITCHINSON, 2008). Na maioria destas plantas, as paredes celulares secundárias estão ligadas posteriormente com até 25-30% de lignina, sendo constituídas principalmente de material derivado da parede celular. Estas plantas contêm entre 8% a 18% de sólidos totais dos quais 86% a 92% de sólidos orgânicos. A fração orgânica inclui em torno de 75% de material biodegradável, sendo que a biomassa

celulósica contém aproximadamente 40 a 50% de celulose (polímero de glicose), 25-35% hemicelulose (açúcar heteropolimérico), 15-20% de lignina (unidades não fermentáveis de fenol-propano), além de minerais, óleos, açúcares solúveis e outros componentes (HOLTZAPPLE, 1993; VELÁSQUEZ-ARREDONDO; RUIZ-COLORADO; OLIVEIRA JR, 2010).

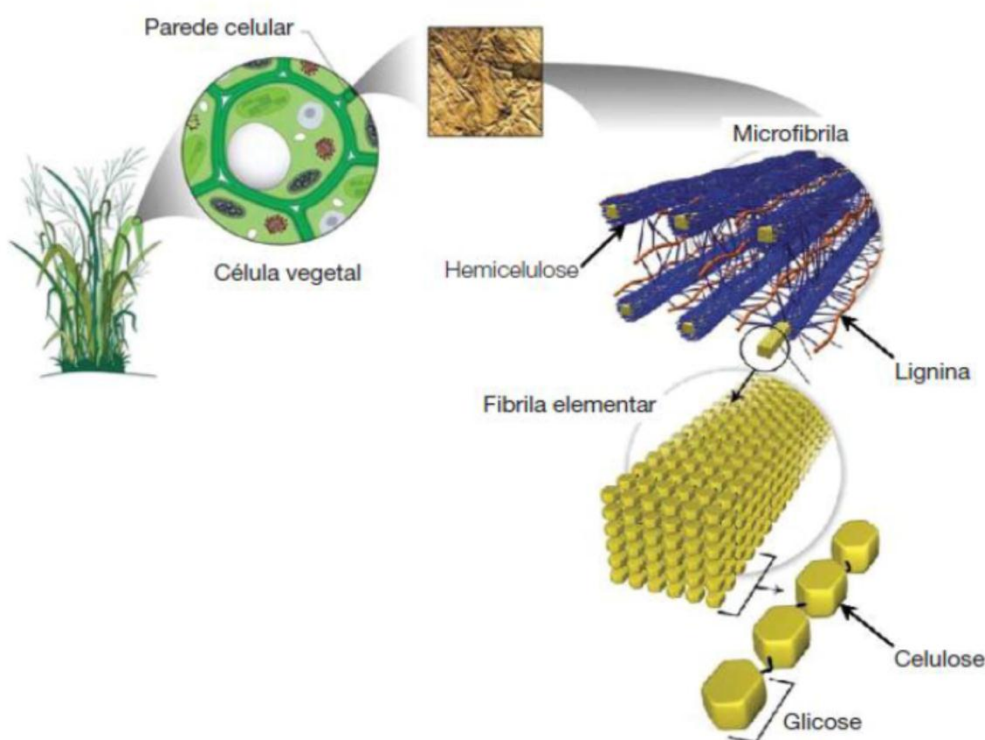


Figura 2.1. Estrutura celular (MILAGRES; CARVALHO; FERRAZ, 2011).

2.3.1. Celulose

A celulose é um polímero glucano que consiste de cadeias lineares unidas por pontes de 1,4- β -anidroglicose. A notação 1,4- β descreve a ligação e a configuração do átomo de oxigênio entre unidades de glicose adjacentes (FENGEL; WEGENER, 1984).

A Figura 2.2 mostra um diagrama estrutural de uma porção de uma cadeia de glucano (PETTERSEN, 1984).

O número de unidades de açúcar em uma cadeia molecular é referido como o grau de polimerização (DP), siglas em inglês, no qual, mesmo para o material mais uniforme, este pode conter valores ligeiramente diferentes na mesma estrutura. Portanto, para caracterizar

cada material é empregada a média do DP da estrutura total (KLEMM et al., 1998; WOODINGS, 2001).

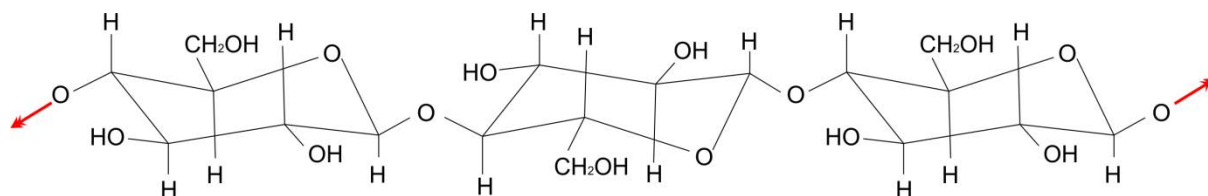


Figura 2.2. Estrutura molecular parcial da celulose $[(C_6H_{10}O_5)_x]$ na forma 1,4- β -glocupiranosose (PETTERSEN, 1984).

O número de unidades de açúcar em uma cadeia molecular é referido como o grau de polimerização (DP), siglas em inglês, no qual, mesmo para o material mais uniforme, este pode conter valores ligeiramente diferentes para uma mesma estrutura. Assim, para caracterizar cada material é empregada a média do DP da estrutura total (KLEMM et al., 1998; WOODINGS, 2001).

Pettersen (1984) fez uma compilação de alguns pesos moleculares de celulose nativa proveniente de várias fontes de material vegetal, isolando as estruturas através do método de nitração, encontrando que, para a madeira o grau de polimerização foi de 9.000-10.000 DP, podendo chegar até um valor de 15.000 DP. Um valor de DP na ordem de 10.000 significaria que a cadeia linear tem um comprimento aproximado de 5 μ m, determinado por difração a luz. O grau de intensidade de luz é diretamente proporcional ao tamanho molecular, tomando como referência uma molécula da mesma cadeia, independente de seu tamanho. Esta relação pode ser considerada para a celulose nativa em paredes secundárias de plantas.

Uma celulose nativa (celulose do tipo I) e uma celulose secundária (celulose do tipo II) diferem na ligação do hidrogênio dominante na cadeia principal. Esta ligação é a responsável pela forma rígida e linear da cadeia da celulose, onde para a celulose I, a ligação do hidrogênio ocorre no enlace $O^{<3>-H---O^{<6>}}$ e, para a celulose II, a ligação do hidrogênio ocorre no enlace $O^{<6>-H---O^{<2>}}$ (Figura 2.3) (KONTTURI, 2005).

A celulose I tem um DP menor, contendo aproximadamente oito unidades de celobiose, de cadeia polidispersa (cadeias paralelas de unidades de anidroglicose), além de uma estrutura parcialmente cristalina. Experimentos por difração de raios X indicam que a celulose I tem simetria espacial P21 com valores de $a = 16,34$, $b = 15,72$, $c = 10,38$ Å, e $\gamma = 97,0^\circ$ (Figura 2.4a). Também são encontradas ligações de hidrogênio intramolecular entre os átomos de resíduos de glicose adjacentes (Figura 2.4b) (PETTERSEN, 1984).

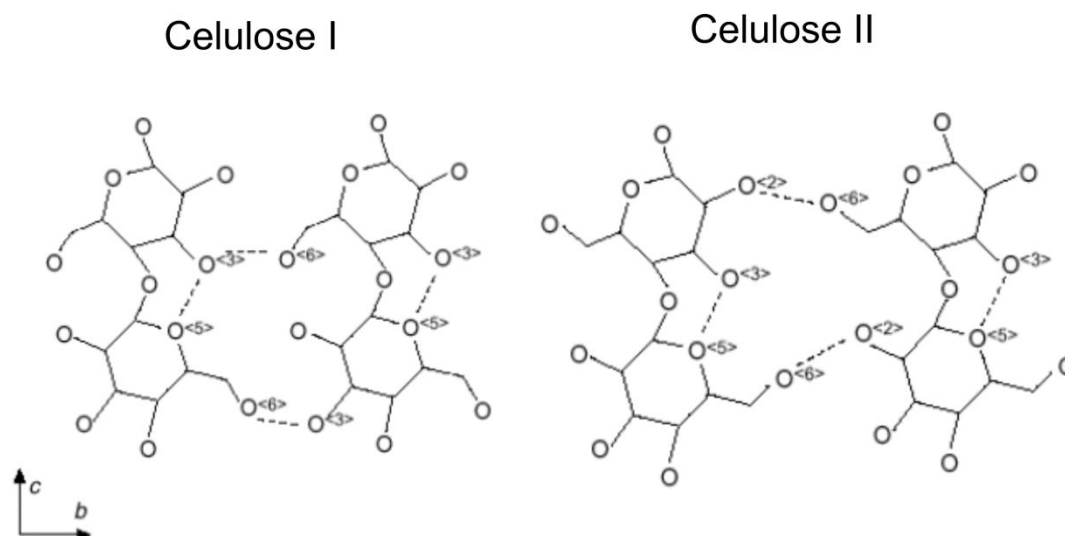


Figura 2.3. Diferencia supramolecular de celulose I e celulose II. Os átomos de hidrogênio não estão indicados (KONTTURI, 2005).

A celulose I tem um DP menor, contendo aproximadamente oito unidades de celobiose, de cadeia polidispersa (cadeias paralelas de unidades de anidroglicose), além de uma estrutura parcialmente cristalina. Experimentos por difração de raios X indicam que a celulose I tem simetria espacial P21 com valores de $a = 16,34$, $b = 15,72$, $c = 10,38$ Å, e $\gamma = 97,0^\circ$ (Figura 2.4a). Também são encontradas ligações de hidrogênio intramolecular entre os átomos de resíduos de glicose adjacentes (Figura 2.4b) (PETTERSEN, 1984).

A celulose II, a mais importante quimicamente, é obtida por mercerização ou regeneração da celulose nativa. Mercerização é o tratamento com álcali forte, onde a reação com dissulfureto de carbono forma um derivado de xantato solúvel. O derivado é convertido novamente para celulose e reprecipitado como de celulose regenerada (KONTTURI, 2005). A estrutura da celulose II (regenerada) tem simetria grupo espacial P21 com $a = 8,01$, $b = 9,04$, $c = 10,36$ Å, e $\gamma = 117,1^\circ$, e duas porções de celobiose por célula unitária (PETTERSEN, 1984).

Para ambos os tipos de celulose, as reações químicas que têm lugar na estrutura macromolecular são dadas pelos mecanismos de esterificação, oxidação, reticulação e degradação da cadeia (OUAJAI; SHANKS, 2005).

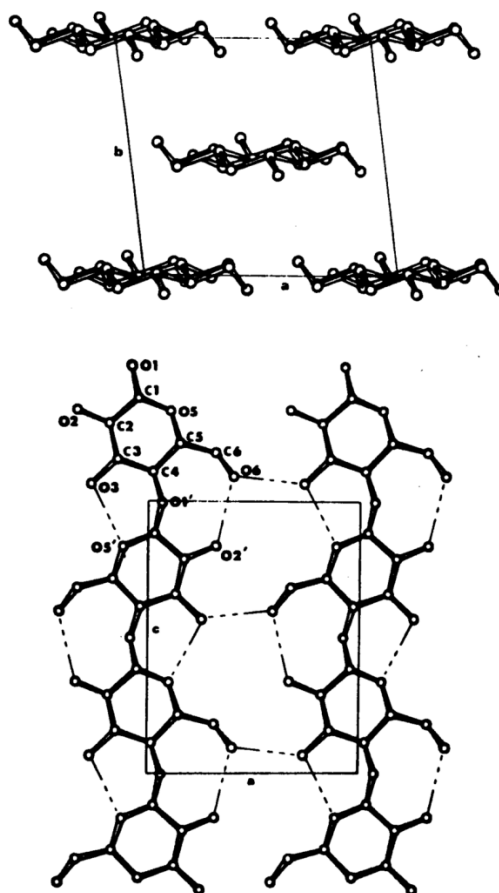


Figura 2.4. Visualização da projeção axial (parte superior) e da projeção plana (parte inferior) da estrutura cristalina da celulose tipo I. A projeção plana mostra a rede das ligações das pontes de hidrogênio no interior das camadas (PETTERSEN, 1984).

2.3.2. Hemicelulose

A hemicelulose é uma mistura de polissacarídeos sintetizados, compostos principalmente por moléculas de glicose, manose, galactose, xilose, arabinose, ácido 4-*O*-metilglucorónico e resíduos de ácido galacturónico (Figura 2.5). O peso de uma molécula de hemicelulose é geralmente muito inferior ao da celulose, sendo que ambos são os principais componentes estruturais das plantas (SAHA, 2003).

Como principal característica química, a hemicelulose é facilmente hidrolisada por ácido, é solúvel em álcali e insolúvel em água. Também pode estar presente em maior quantidade na planta quando esta é tratada sob estresse, por exemplo, compressão mecânica (PETTERSEN, 1984).

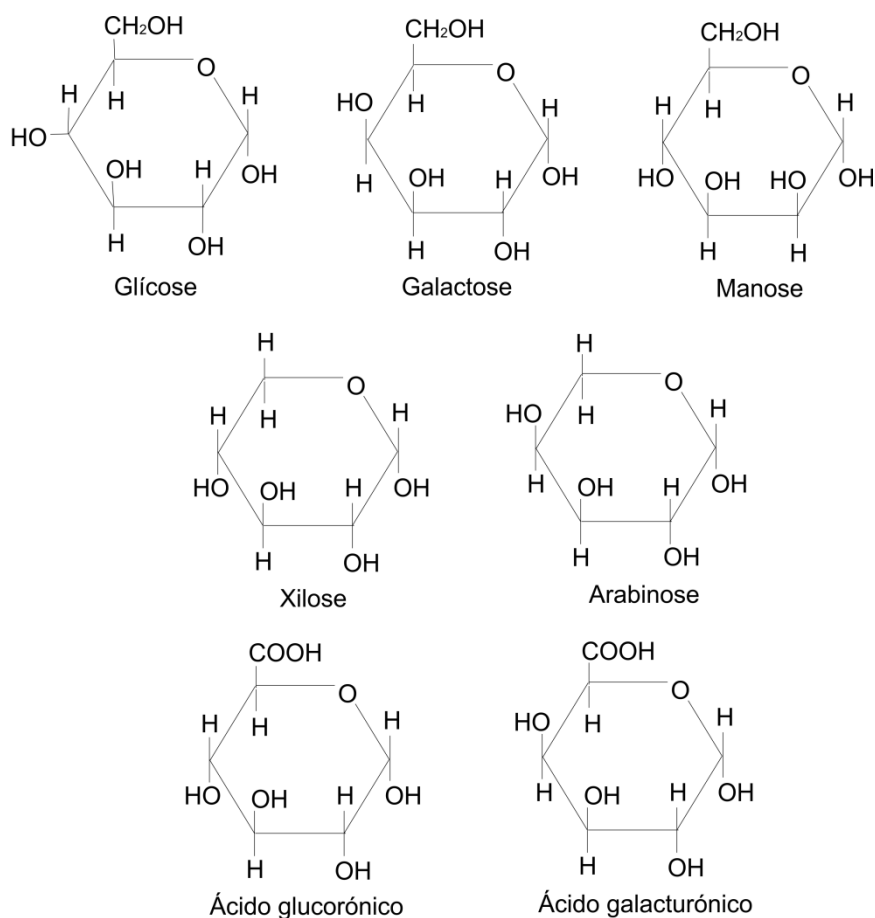


Figura 2.5. Monômeros que compõem a hemicelulose (PÉREZ; MAZEAU, 1998).

Estruturalmente, a hemicelulose é composta por um grupo de homo e heteropolímeros, que são compostos principalmente por cadeias de anidro- β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-xilopirranose, manopirranose, glucopirranose e galactopirranose, ligadas em uma cadeia linear por pontes (1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas (Figura 2.6). Uma molécula de β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-xilopirranose contém aproximadamente de uma a dez moléculas de xilose. Dependendo da conformação molecular da hemicelulose, o grau de polimerização (DP) não supera o valor de 200 (JEFFRIES, 1994).

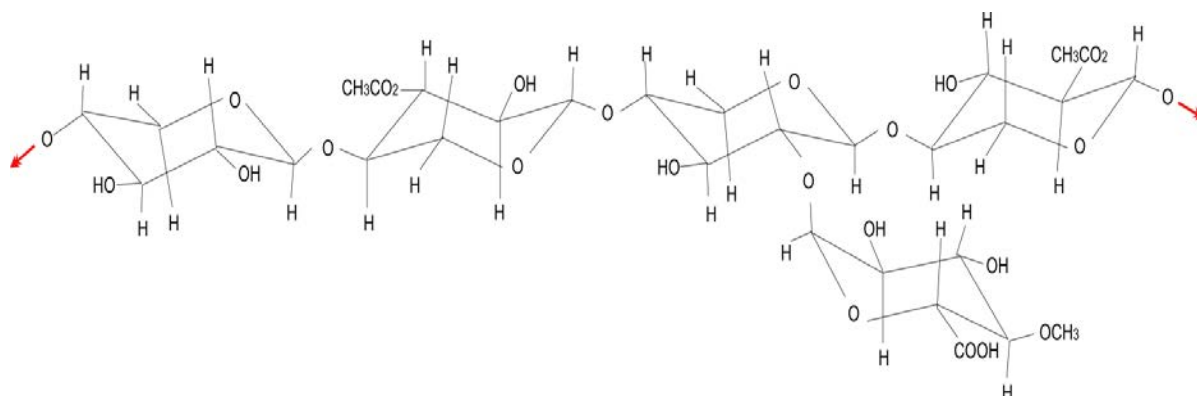


Figura 2.6. Estrutura parcial da hemicelulose (JEFFRIES, 1994).

2.3.3. Lignina

A lignina é um polímero aromático com seus substituintes ligados por pontes éter e ligações carbono-carbono. O polímero é composto por três unidades principais: álcool *p*-coumarílico (*p*-hidroxifenil propanol), álcool coniferílico (guaiacil propanol) e álcool sinapílico (siringil propanol) (Figura 2.7). Em coníferas, o álcool coniferílico é o principal constituinte e, em madeiras e gramíneas, os principais constituintes são unidades de guaiacil, siringil e *p*-hidroxifenil (JEFFRIES, 1994).

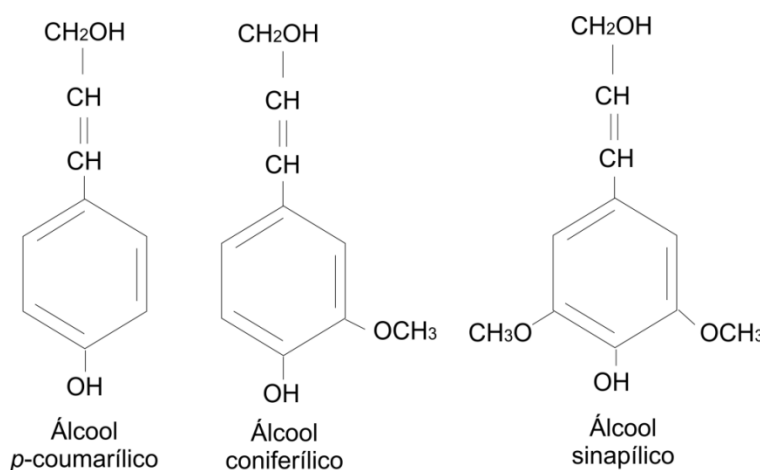


Figura 2.7. Unidades principais da lignina (PETTERSEN, 1984).

A lignina pode ser isolada por dois métodos. Um deles é através de hidrólise ácida, onde o processo assegura uma boa quantificação do material, porém, o dano feito na estrutura é inviável para estudos da mesma. O segundo método é através de processos físicos como moagem e branqueamento, que permite uma análise estrutural da lignina no material (SHAO-NI et al., 2012).

2.4. O material lignocelulósico como co-produto da indústria energética

As indústrias agrícolas e de processamento de alimentos ocupam uma importante posição econômica no mundo, mas possuem grandes problemas devido à geração de enormes quantidades de resíduos biodegradáveis. Esse problema é vivenciado principalmente pelos países agroindustriais, onde a principal falha está no desenvolvimento de um plano de gestão de tratamento destes resíduos (UKITA; IMAI; HUNG, 2006). A eliminação de resíduos via

compostagem na terra e/ou como material flutuante na água é comum, trazendo grandes riscos ecológicos. Métodos ineficientes de disposição de resíduos sólidos têm como resultado a propagação de pragas cênicas, com riscos graves para a saúde pública, incluindo a poluição do ar e recursos hídricos que interferem diretamente no desenvolvimento de uma comunidade (ESSIEN; AKPAN; ESSIEN, 2005).

Atualmente alguns países estão inserindo em seus planos governamentais programas de aproveitamento de resíduos dos setores industrial, alimentício e agrícola. No caso do Brasil, os avanços no aproveitamento de alguns subprodutos nesses setores são importantes, impulsionados pela alta demanda de produção de biocombustíveis através dos programas Proálcool e Biodiesel, com a premissa de que o Brasil é um dos principais produtores agrícolas do mundo e, conseqüentemente, de biomassa (MOERS et al., 2011; PESSOA-JR et al., 2005). Como exemplo do setor florestal, encontram-se pesquisas sobre a secagem de madeira (REUSS et al., 1997) e possíveis aplicações na produção de bioetanol (WANG et al., 2012). No setor agrícola, como principal fonte do desenvolvimento de pesquisas no Brasil encontra-se a produção de Bioetanol a partir do bagaço de cana-de-açúcar (GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008), assim como também de resíduos lignocelulósicos de casca de banana (VELÁSQUEZ-ARREDONDO; RUIZ-COLORADO; OLIVEIRA JR, 2010) e mandioca (PACHECO et al., 2011).

Para o caso particular dos resíduos da banana, Brent-Hammond et al. (1996) apresentou informações sobre a composição físico-química da polpa de banana, casca de banana e fruto completo (mistura de polpa e casca), encontrando valores aproximados de: carboidratos totais de 16,8 a 21,7% p/p, matéria seca de 20,0 a 28,4% p/p, fibra crua de 0,5 a 1,6% p/p, proteína total de 1,0 a 21,7% p/p e extrato etéreo de 0,2 a 1,4% p/p. Somente na América do Sul, os resíduos de banana são estimados em uma média de 25 a 50% da produção total, devido ao fato de que muitos destes frutos não chegam a ter os padrões de qualidade para sua exportação e pelo excesso produzido existente no mercado interno (GUYLÈNE; BERTHE; FAHRASMANE, 2009).

A área da fermentação para a obtenção de biocombustíveis está sendo explorada fortemente. Esta área, que se desenvolve a um ritmo acelerado, procura atualmente alternativas para o aproveitamento dos resíduos da agricultura e da indústria dos alimentos, dando-lhes um valor como subproduto industrial. A conversão do material lignocelulósico proveniente destes resíduos em açúcar é possível mediante a fermentação do material por microrganismos como *Trichoderma reesei* RUT C30, um fungo que atua como agente degradante do material celulósico, produzindo como resíduo uma biomassa de polissacarídeos

redutores (BAIG et al., 2004; WILKINS, 2009). Embora o campo das fermentações esteja desenvolvido, a conversão do material celulósico para açúcar redutor apresenta a maior dificuldade na hora de padronizar o processo, sendo que os processos mais eficientes chegam até a 70% de conversão (BOUALLAGUI, 2005).

As indústrias de processamento de vegetais são discriminadas em certa parte por gerar poluição, portanto, a importância de se desenvolver programas ou sistemas de otimização para o tratamento destes resíduos é alta. Entre os vários processos usados hoje em dia, os mais destacados são:

- ▲ Processos térmicos;
- ▲ Evaporação e desidratação;
- ▲ Processos de membrana;
- ▲ Digestão anaeróbica;
- ▲ Co-digestão anaeróbica;
- ▲ Pulverização;
- ▲ Transesterificação;
- ▲ Coagulação;
- ▲ Compostagem.

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

2.5. Pré-tratamento do material lignocelulósico

Existe uma ampla literatura escrita sobre os diferentes métodos de pré-tratamento para melhorar a digestibilidade do material lignocelulósico. Todos estes métodos dependem da composição e características da biomassa que são os fatores determinantes na hora de escolher o método mais viável de aplicação. Produtos como metano, etanol e hidrogênio, obtidos a partir da biomassa, precisam de um processo diferente comparado ao obtido com produtos de origem fóssil (KUMAR; WYMAN, 2009b). Portanto, um pré-tratamento do material lignocelulósico seria o primeiro passo para uma indústria a fim de aumentar seus rendimentos, dando uma visão geral dos processos e dos métodos a serem seguidos no futuro para obtenção de biocombustíveis (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Atualmente os principais métodos na obtenção de matéria-prima a partir de biomassa de resíduos agrícolas são: hidrólise enzimática, hidrólise ácida, hidrólise alcalina e os chamados alternativos.

2.5.1. Hidrólise alcalina

A hidrólise alcalina geralmente utiliza soluções alcalinas diluídas em condições moderadas de operação, em termos de temperaturas e pressões, em comparação aos sistemas ácidos. O principal efeito do pré-tratamento consiste na remoção da lignina da biomassa. O álcali, geralmente soda ou cal, tende a causar um intumescimento da biomassa, levando a uma diminuição na cristalinidade do grau de polimerização da celulose. Também provoca uma quebra das ligações lignina-carboidrato, além de perturbações na estrutura da lignina. (MCMILLAN, 1994).

Em alguns casos, o pré-tratamento pode ser conduzido a temperatura ambiente, porém a demanda de tempos reacionais são elevadas, da ordem de horas, dias ou semanas. Ao contrário dos pré-tratamentos ácidos, uma limitação ocorre porque algumas bases podem ser convertidas em sais irrecuperáveis ou incorporadas como sais na biomassa através das reações do pré-tratamento. Com a adição de um álcali, como por exemplo, hidróxido de cálcio, o principal efeito é a remoção da lignina da biomassa, melhorando assim a reatividade dos polissacarídeos restantes. Esse pré-tratamento remove os grupos acetil e a adição de ar/oxigênio à mistura reacional melhora muito a deslignificação da biomassa, especialmente para materiais altamente lignificados como a madeira (CHANG; HOLTZAPPLE, 2000). O hidróxido de cálcio tem sido bastante usado como agente de pré-tratamento, devido a seu baixo custo e por ser seguro para manipulação, aumentando a digestibilidade enzimática de resíduos lignocelulósicos (CHANG et al., 2001; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Outros álcalis comuns como o hidróxido de sódio, amônia e ureia são usados também como agentes de pré-tratamento. Embora o hidróxido de sódio aumente a digestibilidade da biomassa significativamente, este é de difícil reciclagem além de ser uma base relativamente cara. Por causa da volatilidade, a amônia pode ser reciclada facilmente, mas é considerada como um agente de pré-tratamento caro, além da necessidade de uma maior atenção para manipulá-la. A ureia é de fácil manipulação, mas é considerada um produto de alto custo além de causar um aumento não significativo na digestibilidade da biomassa quando comparada com outras bases (BJERRE et al., 1996; UKITA; IMAI; HUNG, 2006). Os pré-tratamentos

alcalinos tipicamente solubilizam menos a hemicelulose e a lignina que pré-tratamentos ácidos, mas modificam e redistribuem a lignina (MERINO; CHERRY, 2007).

2.5.2. Hidrólise ácida

Diferente à hidrólise alcalina, a hidrólise ácida tem como principal característica a quebra inespecífica da estrutura celulósica e hemicelulósica do material biológico (também é um motivo de seus grandes inconvenientes), o que significa que todas as amostras de celulose podem ser hidrolisadas à glicose com uma única aplicação de ácido. Através da hidrólise da celulose, podem-se obter alguns oligossacarídeos com cadeias terminais redutoras e não-redutoras. Com sucessivas hidrólises obtêm-se compostos menores como a celobiose (dissacarídeo redutor) e a glicose. Da quebra de uma ligação glicosídica há a formação de um grupo aldeído hidratado (redutor) e de um grupo alcoólico (não redutor) (STILWELL et al., 2012).

Processos de hidrólise com ácidos concentrados podem empregar pressões e temperaturas relativamente leves, permitindo um melhor controle do processo, minimizando a degradação dos açúcares para subprodutos indesejáveis. O ácido concentrado interrompe a ligação de hidrogênio da cadeia de celulose, convertendo-o para um estado amorfo. A celulose, uma vez cristalizada, forma um gel homogêneo com o ácido, permitindo que as reações de hidrólise ocorram. Nessa fase pode ser adicionada água a baixas temperaturas para diluir a solução, proporcionando as condições para formar glicose (OROZCO et al., 2007).

Durante o pré-tratamento com ácido diluído ocorre a solubilização das hemiceluloses e a quebra da lignina, sendo que a maioria da lignina permanece no resíduo sólido pré-tratado, reduzida assim a eficiência de hidrólise (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; KUMAR; WYMAN, 2009a). Desta forma, uma remoção adicional ou modificação da lignina após pré-tratamento é requerida para promover a digestibilidade enzimática do material lignocelulósico. Assim, o pré-tratamento de lignocelulose por agentes tensoativos não iônicos pode reduzir a quantidade de lignina remanescente na biomassa pré-tratada e acelerar a hidrólise enzimática, aumentando a acessibilidade de celulose (QI; CHEN; WAN, 2010).

2.5.3. Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática consiste em uma reação química catalisada por uma enzima na presença de água, resultando na quebra da molécula, produzindo dois produtos ou metabólitos. Um dos produtos da reação catalizada receberá um grupo OH^- e, o outro produto, um próton de hidrogênio que será incorporado à sua estrutura química. A produção de etanol partindo de resíduos agrícolas requer um processo intenso para liberar as estruturas poliméricas de açúcar presentes na celulose e hemicelulose. A hidrólise enzimática tem recebido nos últimos anos a atenção de muitos pesquisadores, basicamente porque, sendo as enzimas catalisadores biológicos específicos, estas formam poucos subprodutos e os processos são realizados sob condições moderadas de temperatura (ARAUJO; WANG, 1980; BAIG et al., 2004; BOYER, 1971).

Ao contrário dos catalisadores comuns, as enzimas apresentam uma elevada especificidade em relação ao substrato e sua utilização reduz a obtenção de subprodutos indesejáveis na reação, diminuindo assim os custos de separação dos produtos, bem como os problemas de tratamento de efluentes (ALAM et al., 2009; LESMANA et al., 2009). No caso da hidrólise enzimática, a especificidade da enzima evita ainda que ocorra degradação da glicose, o que pode ocorrer na hidrólise ácida (WANG et al., 2012). O mecanismo da hidrólise enzimática descreve sinergismo ao menos de três enzimas, que são as endoglucanases (β -1,4-D-glucanglucanohidrolase), que hidrolisam a molécula de celulose nos centros não cristalinos; exoglucanases (β -1,4-D-glucan-celobiohidrolase) que formam celobiose partindo do fim da molécula de celulose; e β -glucosidase ou celobiase (β -D-glicoside-glucohidrolase), que hidrolisa a celobiose e forma duas moléculas de glicose (BOYER, 1971).

O rendimento do processo de hidrólise depende de fatores como: tipo de pré-tratamento do substrato, inibição da atividade enzimática pelos produtos finais da biodegradação, concentração e adsorção do substrato, tempo de duração da hidrólise, pH do meio, e taxa de agitação (OBAMA et al., 2012). Microorganismos incluindo bactérias, actinomicetes e fungos, produzem celulasas, mas só um número limitado desses é capaz de produzir grandes quantidades desta enzima. Algumas das bactérias celulolíticas mais estudadas pertencem aos gêneros *Celulomonas*, *Termobifida* (formadora de Termomonospora) e *Clostridium* (BOYER, 1971; ZHANG et al., 2010).

2.5.4. Métodos alternativos

Atualmente são aplicados pré-tratamentos menos invasivos e destrutivos para a biomassa lignocelulósica, como alternativas aos pré-tratamentos por hidrólise ácida, alcalina e enzimática. Alguns dos pré-tratamentos mais empregados pelas indústrias de processamento e de biocombustíveis são: líquidos iônicos (TADESSE; LUQUE, 2011), vapor (OLSEN; ARANTES; SADDLER, 2012), microondas (GONG; LIU; HUANG, 2010) e ultrassom de potência (ESFAHANI; AZIN, 2012), os quais podem ser combinados com os métodos clássicos para incrementar a eficiência na produção de metabolitos e/ou transformação da biomassa.

Tomando como exemplo um diagrama simples de produção de etanol de segunda geração a partir da biomassa, Figura 2.8, pode-se observar como estes processos alternativos contribuíram ao pretratamento da biomassa e os processos que estariam implicados após sua aplicação:

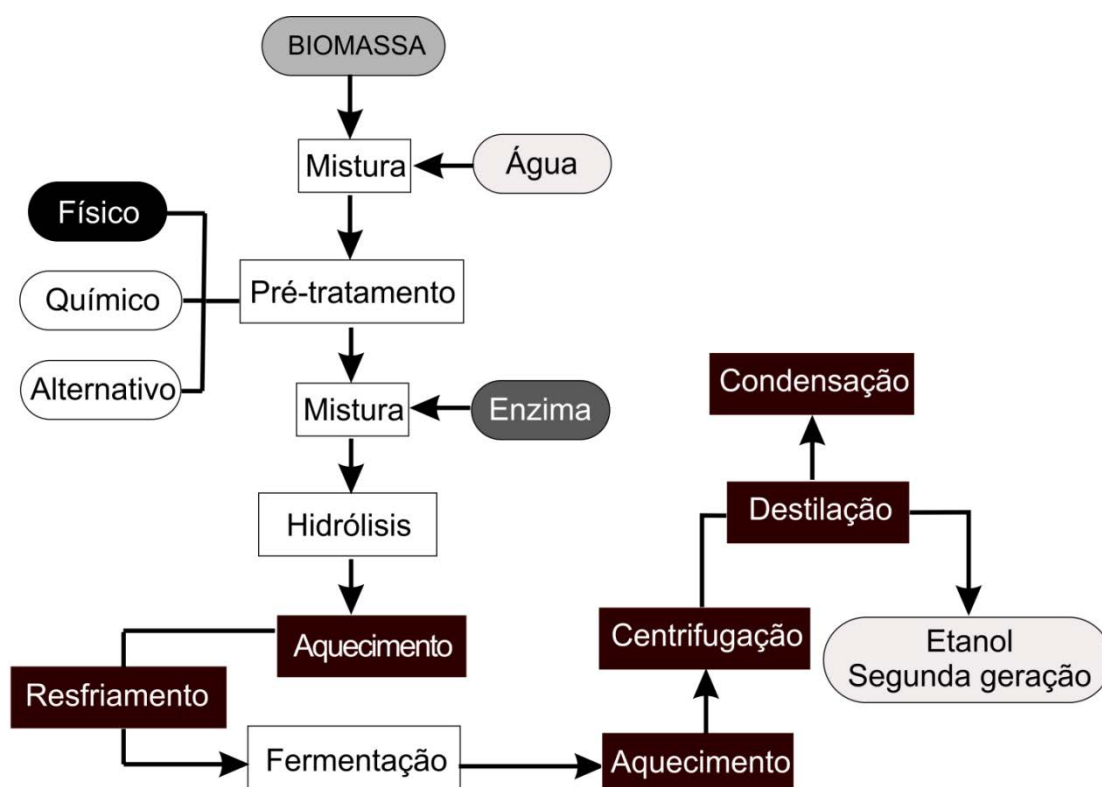


Figura 2.8. Esquema simples de um processo de produção de etanol de segunda geração.

- ▲ ***Pré-tratamento por líquidos iônicos:*** esse método tem um interesse crescente como uma nova classe de solventes para a dissolução e processamento homogêneo de celulose. Estes sais apresentam propriedades únicas, incluindo uma pressão de vapor quase insignificante e elevada capacidade de solvatação, o que os torna ideais para uma gama de aplicações. A diversidade de líquidos iônicos é promissória já que seriam solventes polares não-voláteis apropriados para a dissolução de hidratos de carbono e o pré-tratamento da biomassa (UNGUREAN et al., 2011). Essa contribuição tem como objetivo fornecer uma visão geral do uso de sistemas de LI para o pré-tratamento da biomassa, como preparação para sua posterior hidrólise enzimática e fermentação microbiana para produção de etanol celulósico (TADESSE; LUQUE, 2011).
- ▲ ***Pré-tratamento com vapor:*** tem recebido uma atenção considerável nas últimas duas décadas e é atualmente uma das tecnologias mais escolhidas para um número de processos existentes na indústria de bioetanol. Ao longo dos últimos anos avanços consideráveis foram feitos para otimizar este processo (OLSEN; ARANTES; SADDLER, 2012). A utilização de um catalisador ácido, melhora a recuperação total dos açúcares derivados da hemicelulose da biomassa e aumenta a digestibilidade enzimática da água insolúvel rica em polpa celulósica (SÖDERSTRÖM et al., 2003).
- ▲ ***Pré-tratamento com microondas:*** é considerado eficaz para melhorar a eficiência da hidrólise enzimática. A tecnologia de aquecimento por microondas é vantajoso porque o processo de aquecimento é efetuado dentro de todo o objeto, o aumento é rápido e homogêneo, não há desperdício de água, nem produção de gases residuais ou qualquer produto residual. Estudos anteriores demonstraram que a radiação de microondas pode alterar a estrutura molecular do material lignocelulósico para melhorar a reatividade. No entanto, a modificação estrutural é pequena comparada com os métodos tradicionais de aquecimento, devido à taxa baixa de aquecimento e ao modo de penetração do calor, que é do núcleo para a superfície (HU; WEN, 2008).
- ▲ ***Pré-tratamento com ultrassom:*** em presença de suspensões aquosas de biomassa ou simplesmente sistemas aquosos, o ultrassom (US) de potência pode produzir pequenos microjatos, que são consequência do fenômeno de cavitação. Portanto, os efeitos mecânicos do ultrassom de potência sobre o material são: a diminuição do tamanho de partícula, dispersão das partículas e facilitador da dissolução do material (ALIYU; HEPHER, 2000). A eficiência do ultrassom no processamento de materiais vegetais tem sido pesquisada. O ultrassom de potência é empregado na biomassa

lignocelulósica a fim de melhorar a extração de hemicelulose, celulose e lignina e, por conseguinte, aumentar o rendimento de hidrólise enzimática (ESFAHANI; AZIN, 2012).

Como pode ser visto na Figura 2.8, tanto os processos físicos, químicos como os alternativos, podem ser aplicados em conjunto, todo dependendo da necessidade de tratamento e processamento da biomassa (MOSIER et al., 2005). Dentro dos pré-tratamentos mencionados anteriormente, o ultrassom destaca-se devido a sua diversidade para combinar com os métodos químicos e enzimáticos, incrementando a eficiência na produção de substratos a partir da biomassa para a produção de álcool (BUSSEMAKER; ZHANG, 2013).

Na presente pesquisa, o ultrassom de potência, assim como seus efeitos físicos no pré-tratamento da biomassa, serão o principal foco de estudo.

2.6. Ultrassom

2.6.1. Generalidades

Quando se toca um violino, uma onda de pressão é gerada e viaja para o ouvido humano onde é percebido como música. Desta forma, todas as ondas sonoras seguem o mesmo comportamento, sendo que estas são simplesmente ondas de pressão longitudinal passando através de um material (FENG; BARBOSA-CÁNOVAS; WEISS, 2011).

O tipo de onda sônica é determinado pela frequência, sendo esta propriedade importante para classificar os diferentes espectros do som (Figura 2.9).

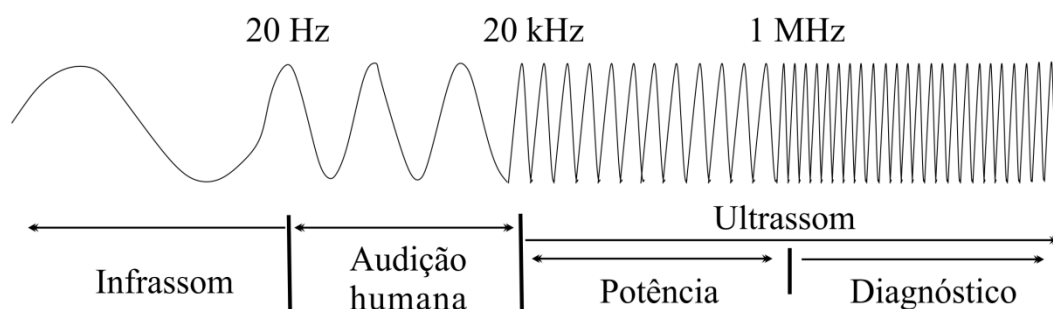


Figura 2.9. O espectro do som (KENTISH; ASHOKKUMAR, 2011).

Na Figura 2.9, o termo infrassom refere-se às ondas sônicas de baixa frequência imperceptíveis pelo ouvido humano, principalmente usado em barcos e submarinos nos equipamentos SONAR. A faixa de audição humana encontra-se entre 20 Hz a 20 kHz. Por

outro lado a palavra ultrassom ou “US” refere-se às ondas sônicas cuja frequência supera a faixa de audição humana. Este espectro ultrassônico pode ser dividido em duas sub-faixas, a primeira chamada faixa de ultrassom de potência, onde o maior foco de estudo encontra-se na faixa de frequências entre 20 kHz e 1 MHz e, a segunda sub-faixa, chamada de ultrassom de diagnóstico, que supera a frequência de 1 MHz (KENTISH; ASHOKKUMAR, 2011).

Uma característica importante da tecnologia de US, além de seu caráter verde e sustentável, é a sua capacidade de agir em sinergia com outras formas de energia, a fim de promover, acelerar ou melhorar os processos existentes, bem como a sua capacidade de produzir diferentes efeitos em diversos materiais. A ideia de usar energia ultrassônica na indústria tem sido explorada desde a primeira metade do século 20. Sistemas US para a limpeza, emulsificação, inativação de enzimas, tratamento térmico, ruptura celular, moldagem e outras aplicações remontam à década de 1930 (GALLEGO-JUÁREZ; RODRIGUES; GAETE, 1978; HARVEY; LOOMIS, 1929; MAGILL et al., 1992; MASON et al., 2005).

2.6.2. Ultrassom de potência

A tecnologia do US de potência é baseada na aplicação de ondas acústicas de alta intensidade para causar mudanças no meio tratado pela exploração adequada dos fenômenos não-lineares associados às amplitudes elevadas, tais como pressão de radiação, distorção da onda, escoamento, cavitação em líquidos e deslocamento em sólidos (VILKHU et al., 2011). Como consequência, uma série de mecanismos podem ser ativados pela energia ultrassônica, tais como agitação, difusão, instabilidades de interface, redução da fricção, aquecimento localizado, ruptura mecânica, efeitos químicos etc (GALLEGO-JUÁREZ et al., 2010).

Nos líquidos, o principal fenômeno é a cavitação acústica, que é a formação, crescimento e colapso de microbolhas dentro da solução, resultante das flutuações de pressão que ocorrem no campo de som aplicado (LEONG; ASHOKKUMAR; KENTISH, 2011). O evento que acontece quando uma bolha colapsa é a de uma implosão microscópica, que gera alta turbulência no local e libera energia em forma de calor. A consequência é um aumento significativo da temperatura e da pressão, de até vários milhares de graus Kelvin, e várias centenas de bar (THORNEYCROFT; BARNABY, 1895).

Em cavitação acústica, uma onda de som exerce uma pressão variável de forma sinusoidal sobre as cavidades existentes na solução (Figura 2.10). Durante o ciclo de pressão negativa, o líquido é puxado em locais separados que contêm partículas gasosas, conhecidos como "pontos fracos" no fluido. O número de bolhas que são produzidas durante este ciclo de

rarefação é proporcional à densidade dos referidos pontos fracos presentes no fluido (BRENNEN, 1995).

Young (1989) explica a existência de dois mecanismos conhecidos para a formação de cavidades ou bolhas em sistemas aquosos. Um dos mecanismos envolve bolhas pré-existentes no líquido, que se encontram estáveis na dissolução porque a superfície é revestida com impurezas, por exemplo, impurezas orgânicas. O segundo mecanismo baseia-se na existência de partículas sólidas no líquido, com gás aprisionado nessas partículas, onde ocorre a nucleação.

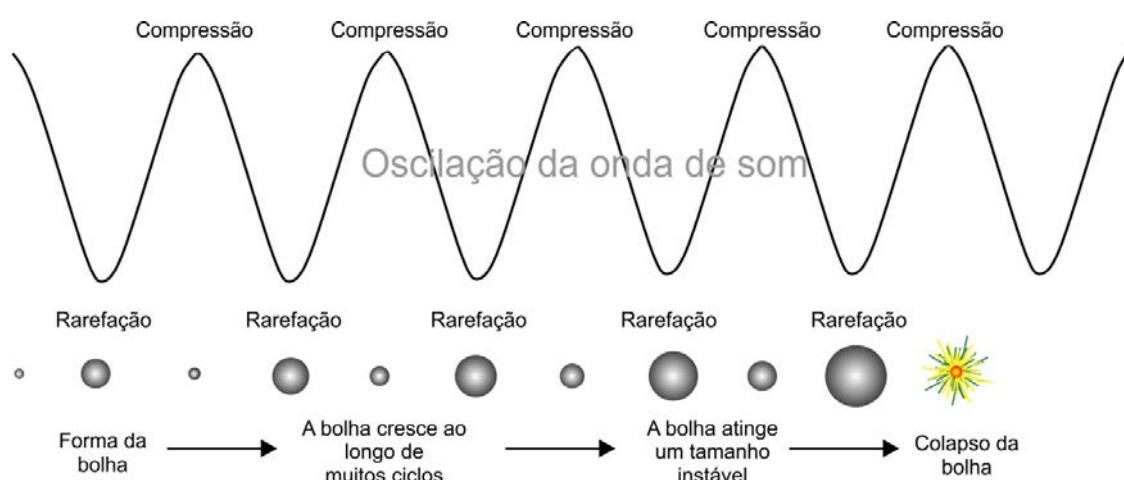


Figura 2.10. Ilustração dos eventos de formação das bolhas, crescimento e subsequente colapso ao longo de vários ciclos acústicos. A bolha oscila em fase com as ondas sonoras aplicadas, contrai durante compressão e expande durante rarefação (LEONG; ASHOKKUMAR; KENTISH, 2011).

Assim, como pode ser visto na Figura 2.10, uma bolha formada por um desses mecanismos pode, em seguida, crescer até atingir um tamanho crítico, conhecido como “tamanho de ressonância”, o qual depende da frequência aplicada do US de potência. Essa bolha pode tornar-se instável e colapsar várias vezes violentamente dentro de um único ciclo acústico ou ao longo de um pequeno número de ciclos (YASUI, 2011).

2.6.3. Equipamentos de ultrassom de potência

Os diferentes sistemas de aplicação de ultrassons se adaptam ao tipo de transdutor que utilizam. Assim, os transdutores operados por meio de fluidos são aparelhos robustos e muito simples, porém, suas condições de operação dependem da rapidez do bombeamento do

líquido. Esta razão tem feito com que a aplicação deste tipo de sistema se reduza a operações de mistura e homogeneização, onde são obtidos resultados muito eficientes. A maioria dos sistemas utilizados para a aplicação de US de potência baseia-se em sistemas eletroacústicos, principalmente piezelétricos e, em menor medida, magnetoestrictivos. O equipamento necessário para qualquer destas duas aplicações é o mesmo, e se compõe de três partes essenciais: um gerador para converter o sinal elétrico da rede à frequência requerida, um transdutor que converte a corrente de alta frequência em vibrações mecânicas e, por último, um sistema de aplicação que transporta a energia acústica gerada pelo transdutor ao meio que se deseja tratar. Este sistema de aplicação pode limitar-se a transmitir a energia acústica ou, também, a produzir alguma modificação, por exemplo, amplificá-la (HEIKKOLA; LAITINEN, 2005; MASON; LORIMER, 2002).

2.6.3.1. Banhos ultrassônicos

Provavelmente seja um dos sistemas ultrassônicos mais econômicos e acessíveis, e a razão de que seja a fonte de maior parte dos trabalhos de pesquisa publicados (MULET et al., 1999). Este se compõe por um tanque de aço inox onde são acoplados transdutores na sua base (Figura 2.11). Por sua vez, os transdutores vão conectados a um equipamento eletrônico capaz de gerar energia elétrica nas condições necessárias (frequência e intensidade) para excitá-los. O número de transdutores pode variar, porém todos têm que vibrar na mesma fase, e, com isso se aumenta a quantidade de energia acústica produzida por unidade de superfície radiante. A potência gerada dependerá principalmente do número de transdutores e a frequência do tipo de transdutor (MASON, 2000).

Para começar a funcionar, os banhos de ultrassons são cheios de um líquido. O tratamento será realizado em um líquido ou em algum recipiente submerso no mesmo (banho Maria). Quando os transdutores vibram, a base do tanque converte-se em emissor das ondas acústicas. A base do tanque, além do meio, também transmite a vibração às paredes do banho, o que as converte em emissores de ondas. Devido à reflexão dos sinais, são geradas ondas estacionárias. Todos estes emissores de ondas e as sucessivas reflexões das mesmas nas interfaces provocam a criação de áreas de máxima e mínima intensidade ultrassônica e, finalmente, um campo acústico bastante caótico (LUQUE DE CASTRO; CAPOTE, 2007; MULET et al., 2003). Como se pode deduzir, a altura do líquido no banho pode influir muito no campo acústico formado, tornando conveniente trabalhar com o nível de líquido recomendado pelos fabricantes (MASON; LORIMER, 2002).

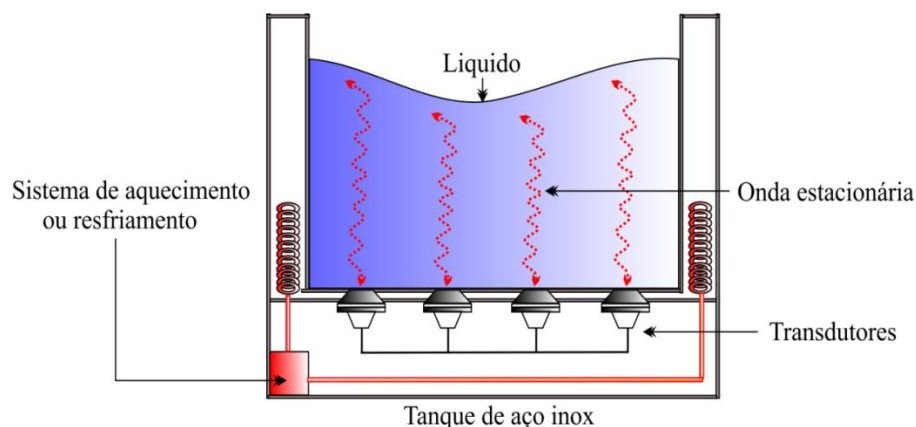


Figura 2.11. Seção de um banho ultrassônico. Detalhe da formação da onda estacionária principal (MASON, 1998).

As principais vantagens destes equipamentos são: simplicidade, economia e facilidade de encontrar no mercado. Entre as desvantagens, convém destacar a dificuldade para medir a intensidade ultrassônica real produzida. Outro inconveniente desses equipamentos é a pouca potência que, comparados com outros sistemas, são capazes de transmitir ao meio. Além disso, a intensidade ultrassônica varia dentro do banho com relação à posição das amostras resultando em um parâmetro muito importante a ser controlado. Por último, cabe destacar a dificuldade do controle de temperatura quando se deseja trabalhar a temperaturas com uma faixa de erro mínima (LUQUE DE CASTRO; CAPOTE, 2007; MASON, 1998).

2.6.3.2. Sistemas tipo sonda

Estes sistemas baseiam-se na transmissão de energia ultrassônica ao meio, produzida por um transdutor através de uma sonda metálica (Figura 2.12). Utilizam-se para aplicações tanto em líquidos como em gases. O sistema é formado por um gerador que produz um sinal elétrico na frequência e potência desejada, um transdutor piezelétrico que transforma a energia elétrica em acústica e, uma sonda que transmite esta energia acústica ao meio a ser tratado. A intensidade da onda emitida, isto é, a amplitude de vibração da ponta da sonda, pode ser controlada alterando a potência aplicada pelo gerador. Praticamente todos os equipamentos dispõem de um controle de potência deste tipo, possibilitando a aplicação do sinal em forma de pulsos (PINJARI; PANDIT, 2010).

O material utilizado para a fabricação das sondas deve ter uma boa resistência à fadiga dinâmica, baixas perdas acústicas e resistência à erosão que produz a cavitação. Os materiais mais utilizados são diferentes ligas de titânio (YU; GIURGIUTIU, 2009).

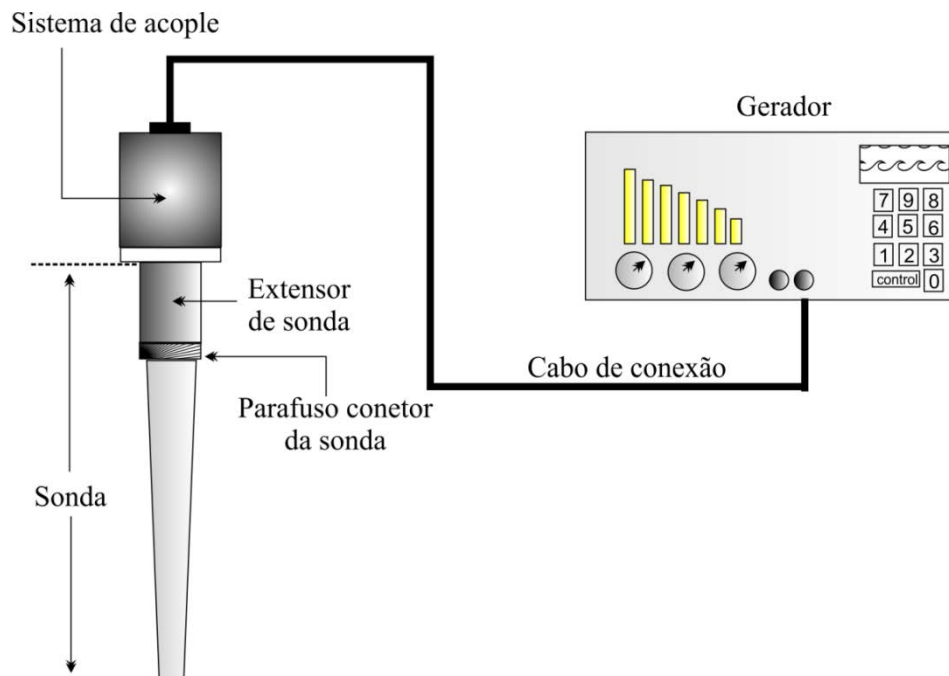


Figura 2.12. Sistema tipo sonda para aplicação de ultrassom de potência (YU; GIURGIUTIU, 2009).

A geometria da sonda também tem grande importância. Para aplicações em líquidos, uma sonda de forma cilíndrica se limita a transmitir o sinal acústico produzido pelo transdutor ao meio a tratar (Figura 2.13). Se a forma é cônica ou com uma redução de diâmetro exponencial, o sinal se amplificará com um ganho que segue a relação D/d , sendo D o diâmetro do transdutor e d o diâmetro da ponta da sonda, isto é, a superfície emissora. Se a forma é escalonada o ganho seguirá a relação D/d^2 . Neste caso, para evitar um stress mecânico importante, o degrau deve situar-se no ponto nodal da sonda já que a vibração neste ponto é zero. Muitos sistemas se projetam para operar com sondas intercambiáveis de diferentes diâmetros de superfície emissora (KUTTRUF, 1991; LUQUE DE CASTRO; CAPOTE, 2007).

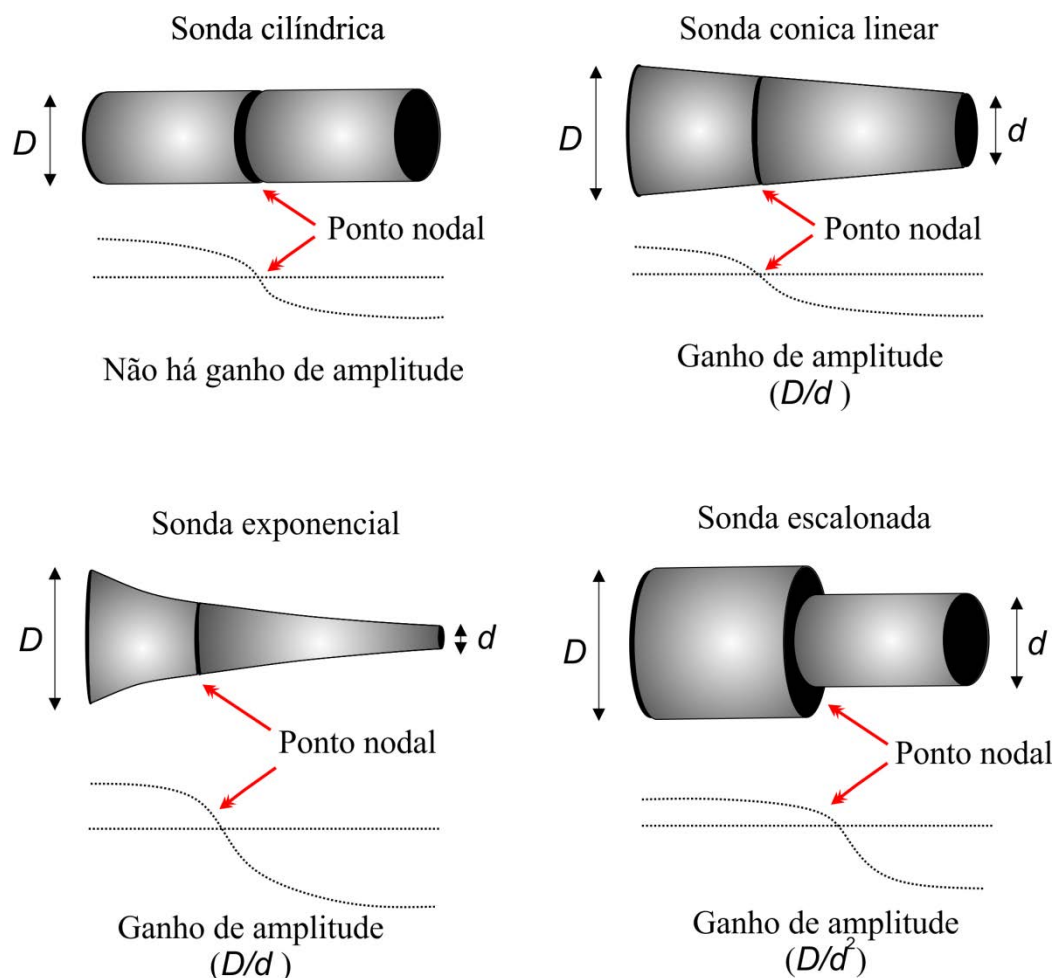


Figura 2.13. Diferentes tipos de sondas acústicas e seus fatores de amplificação (LUQUE DE CASTRO; CAPOTE, 2007).

Um aspecto importante desses sistemas é o desgaste que sofrem as sondas. A cavitação que se gera no meio produz um grande stress mecânico que ocasiona a erosão da ponta da sonda. Desta maneira, formam-se irregularidades na superfície da sonda que impedem a correta emissão de ondas planas. Devido a este fenômeno, se produzem várias ondas que se anulam parcialmente entre si. Isto resulta em uma perda de eficácia na geração e emissão de ultrassons. Por outro lado, a erosão também produz a diminuição do comprimento total da sonda, que deixa de ser um múltiplo de médio comprimento de onda. Como consequência, o sistema deixa de estar otimizado geometricamente e a intensidade emitida decai. Muitos sistemas incluem sondas com pontas descartáveis, evitando ter que trocar a sonda inteira, quando nesta aparece erosão. Isto resulta em uma economia considerável, devido ao elevado preço destes tipos de sondas (YU; GIURGIUTIU, 2009). Outros tipos de sondas são as utilizadas para aplicações em gases. Um dos principais problemas da aplicação de ultrassons é conseguir um bom acoplamento entre o transdutor e o meio onde se deseja

introduzir os ultrassons. Em meios líquidos isto se torna relativamente fácil, porém, os meios gasosos apresentam uma baixa impedância acústica específica e uma elevada absorção acústica que dificultam o acoplamento com o transdutor e a transmissão de ultrassons em seu meio. Para evitar estes problemas nas sondas, o emissor tem a forma de um prato com um perfil escalonado que consegue um bom acoplamento com sistemas gasosos, uma amplitude de vibração e uma elevada direcionalidade (Figura 2.14) (GALLEGO-JUÁREZ, 2002).

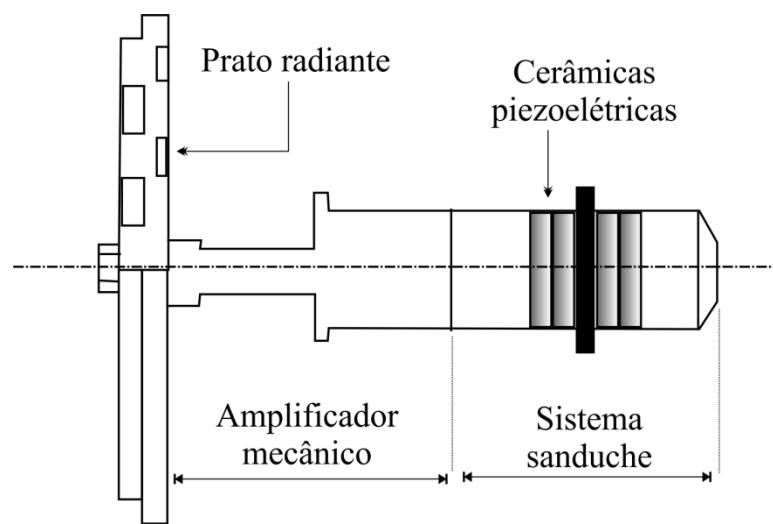


Figura 2.14. Estrutura de um transdutor de prato escalonado (GALLEGO-JUÁREZ, 2002).

2.6.4. Tipos de transdutores

A produção de ultrassons consiste na conversão de qualquer outro tipo de energia em energia acústica. A forma de realizar este processo dependerá das necessidades de geração, principalmente da intensidade de saída necessária e da faixa de frequência a cobrir (CARLIN, 1972). Qualquer sistema ultrassônico conta com dois componentes essenciais, uma fonte de energia e um transdutor. Em princípio, a energia proporcionada pela fonte pode ser de qualquer tipo, elétrica, magnética ou mecânica. O transdutor é o encarregado de transformar a energia proporcionada pela fonte em energia acústica com as características de frequência e intensidade necessárias (FAHY, 2001).

Os transdutores são dispositivos formados por um conjunto de elementos, sendo que, entre eles o mais destacado é o elemento do sistema responsável da produção de ultrassons. A energia que provém da fonte provoca uma série de mudanças nas dimensões ou na forma deste elemento principal. Estas mudanças produzem a onda mecânica que constitui o ultrassom. Os demais componentes da estrutura do transdutor são elementos mais ou menos

passivos que se encarregam de melhorar a transferência da energia acústica. Os principais pontos a considerar nos transdutores são a capacidade de potência, o rendimento na conversão de um tipo concreto de energia em energia acústica, a amplitude e distribuição da vibração e a direcionalidade da radiação emitida (GALLEGO-JUÁREZ, 2002).

Os transdutores podem ser classificados em três grupos principais, de acordo com a forma de transformar a energia em ondas ultrassônicas: os transdutores operados por meio de fluidos, os transdutores magnetoestrictivos e os transdutores piezelétricos (LUQUE DE CASTRO; CAPOTE, 2007).

2.6.4.1. Transdutores operados por meio de fluidos

Estes tipos de transdutores convertem a energia cinética de um fluido em energia acústica. O exemplo mais comum é o apito. Seu funcionamento consiste em fazer passar um jato de um gás numa cavidade ressonante através de um orifício. Outro exemplo destes transdutores são as sirenes. Neste caso, a geração de ultrassons é obtida devido ao rápido movimento de um sólido pela ação de uma corrente de gás a pressão (MASON; LORIMER, 2002). Também existem os chamados transdutores operados por líquidos (Figura 2.15). Seu funcionamento consiste em bombear um fluido a uma câmara através de um orifício. A câmara dispõe de uma lâmina de aço delgada que começa a vibrar pela ação da corrente de fluido. A vibração é quem cria a onda acústica. Estes sistemas são muito utilizados em aplicações de homogeneização e de mistura. Além disso, a operação de mistura se vê favorecida pelo efeito *Venturi* que se produz pela expansão do líquido na passagem à câmara pelo orifício (KUTTRUF, 1991).

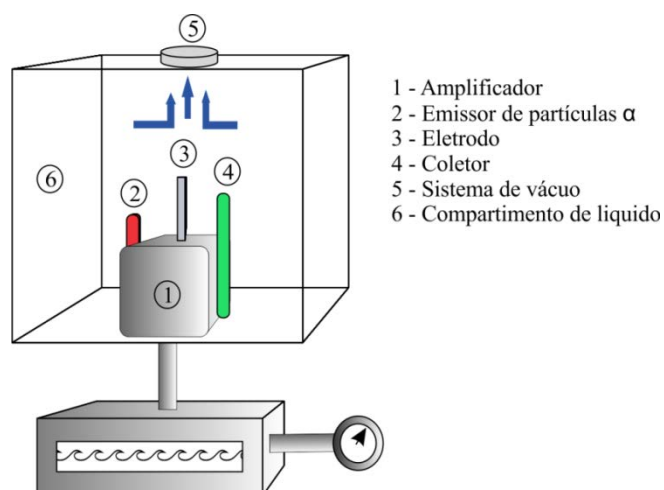


Figura 2.15. Esquema de um transdutor operado por meio de fluidos (KUTTRUF, 1991).

2.6.4.2. Transdutores magnetoestritivos

Estes transdutores foram os primeiros que se utilizaram em escala industrial para gerar US de potência. Seu funcionamento se baseia na propriedade que tem alguns materiais, como por exemplo, o níquel, de reduzir seu tamanho quando é colocado em um campo magnético e de recuperar seu tamanho original quando o campo desaparece. Se o campo magnético se aplica em uma serie de pulsos curtos, o resultado é que o transdutor vibra à mesma frequência com a que se aplicam tais pulsos (CARLIN, 1972).

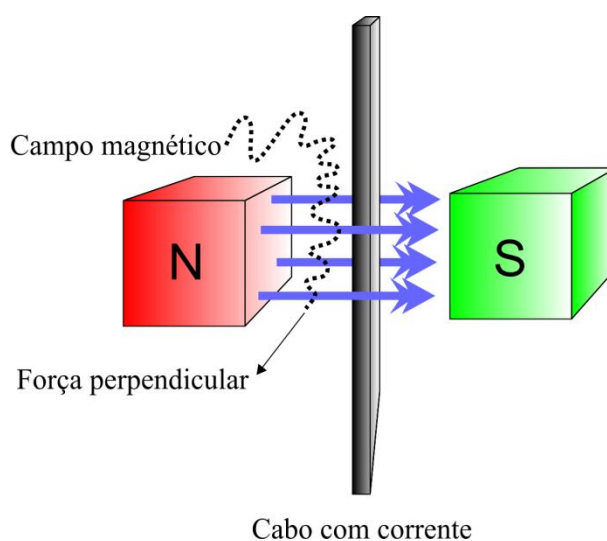


Figura 2.16. Princípio de aplicação de um transdutor magnetoestritivo (KUTTRUF, 1991).

A principal vantagem deste tipo de transdutor é que são muito robustos e duradouros. Além disso, proporcionam sinais muito potentes. Isto os faz indicados para aplicações industriais pesadas e em condições de temperaturas elevadas. Porém, apresentam duas importantes desvantagens. A primeira é que a frequência que podem gerar é no máximo 100 kHz, já que os materiais não podem responder com mais velocidade ao efeito magnetoestritivo. A segunda é que a eficiência elétrica, inferior a 60 %, faz que esse tipo de transdutor perca calor (KUTTRUF, 1991).

2.6.4.3. Transdutores piezoelétricos

Os ultrassons mais comuns empregados na produção e detecção utilizam propriedades piezoelétricas de certos materiais cristalinos, por exemplo, o quartzo. Se uma secção fina deste cristal é cortada, de modo que a superfície grande seja normal ao eixo x da secção resultante, irá apresentar duas propriedades complementares (Figura 2.17):

- ▲ **O efeito direto:** quando a pressão é aplicada através da superfície de uma secção, uma carga de tamanho idêntico, com sinais opostos será produzida em cada face da polaridade invertida, sendo que a tensão é aplicada ao longo da superfície.
- ▲ **O efeito indireto:** ocorre ao aplicar uma carga igual, porém de sentido contrario em cada uma das faces do cristal, que se contrai ou se expande em função da polaridade das cargas.

Se é aplicada uma corrente elétrica com mudanças de polaridade suficientemente rápida, é possível gerar uma vibração na peça que produz uma onda acústica. O funcionamento ótimo de um determinado cristal se obtém para sua frequência de ressonância, que a sua vez depende das dimensões do mesmo (LUQUE DE CASTRO; CAPOTE, 2007).

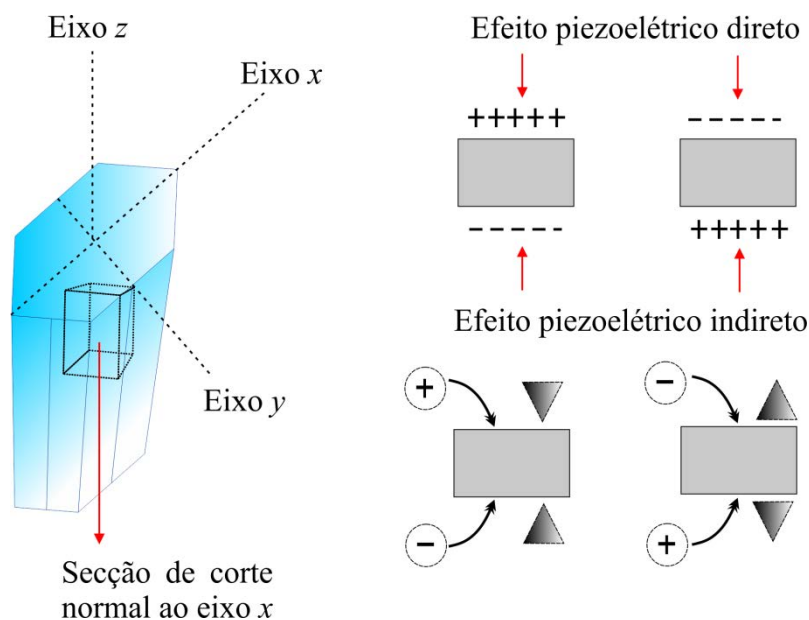


Figura 2.17. O efeito piezoelétrico (LUQUE DE CASTRO; CAPOTE, 2007).

Além do quartzo, existem muitos materiais piezoelétricos empregados em equipamentos de ultrassom. Três dos mais comumente utilizados são o titânio de bário (BaTiO_3), o chumbo metaniobate (PbNb_2O_6) e a mistura de zirconato-titânio. Estes materiais são compostos ferroelétricos, isto é, são espontaneamente polarizados e sua polaridade é alterada por deformação mecânica. Estes materiais não podem ser obtidos na forma de grandes cristais, mas sim, moídos com ligantes e sintetizados sobre pressão a uma temperatura de 1000°C até obter um material cerâmico. Geralmente, dois elementos são combinados a fim de aumentar o movimento global mecânico. A mistura de diferentes materiais tem permitido o

desenvolvimento de transdutores ultrassônicos de potência e frequência variável, diversificando sua aplicação.

Normalmente estes transdutores são chamados de “compósitos 1-3 ou tipo sanduiche” (Figura 2.18), que consistem de uma matriz de pilares piezoelétricos incorporados num material flexível fornecendo uma forma de uma folha flexível. O fato de que a face emissora é uma combinação de cerâmica e plástico, substancialmente facilita a transmissão acústica em sistemas aquosos (KUNDU, 2004; LUQUE DE CASTRO; CAPOTE, 2007).

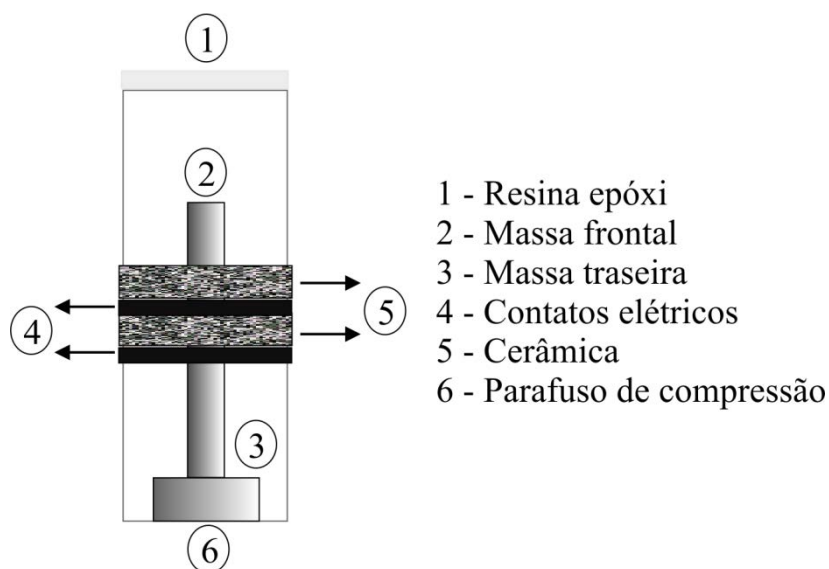


Figura 2.18. Esquema de um transdutor piezoelétrico tipo sanduíche (LUQUE DE CASTRO; CAPOTE, 2007).

2.6.5. Perspectivas de aplicação do ultrassom de potência na indústria

Inicialmente, a perspectiva de usar a nova tecnologia levantou uma grande expectativa entre os cientistas e industriais. No entanto apenas algumas empresas foram capazes de desenvolver dispositivos comerciais e, em geral, o potencial industrial de US de potência permaneceu restrito durante muitos anos a um número limitado de aplicações. As razões pelas quais a tecnologia de US de potência não atingiu um grande e rápido desenvolvimento é atribuída principalmente a problemas técnicos que tornaram difícil a sua exequibilidade em aplicações práticas. Especificamente, os problemas relacionados com a eficiência, a capacidade de energia e aumento de escala dos transdutores atrasou o desenvolvimento industrial. Devido à baixa capacidade de potência dos transdutores, foi necessário um grande número de unidades em grandes instalações industriais, mostrando-se pouco prático e

economicamente inviável (MASON, 1998). Além disso, o design de componentes de US de potência era projetado inteiramente em modelagem analítica, provando assim ser confiáveis apenas para sistemas com geometrias básicas. De fato, os modelos de transdutores US de potência disponíveis comercialmente são muito limitados e, geralmente, com uma estrutura muito simples (GALLEGO-JUÁREZ et al., 2010).

Como resultado, e apesar dos benefícios significativos associados com o uso de energia ultrassônica e da ampla gama de usos potenciais do US de potência, apenas um número restrito de aplicações foram estabelecidas a nível industrial. Nos últimos anos, um interesse renovado para o processamento com sistemas ultrassônicos ocorreu, particularmente nas aplicações onde a energia ultrassônica pode representar uma ferramenta limpa e eficiente para aumentar a eficiência dos processos e potencializar seus efeitos. Tal parece ser o caso dos setores como a indústria de alimentos, meio ambiente, farmacêutica, química, submarina, etc (MASON, 2000; NEPPIRAS, 1971).

Um exemplo industrial de aplicação de US de potência é na produção de cerveja, usado para melhorar o início do processo de brasagem, melhorando várias características no produto final, tais como a cor, textura, bem como mantendo os valores nutricionais por maior tempo (KNORR et al., 2004). Não obstante, a maioria da literatura sobre o processamento de alimentos por ultrassom de potência incluindo seu uso para melhorar outras tecnologias em alimentos são de aplicação específica e os resultados provenientes dos parâmetros do processo são unicamente do tipo experimental (FENG; BARBOSA-CÁNOVAS; WEISS, 2011).

Alguns exemplos da aplicação do ultrassom de potência como método combinado no setor de alimentos e agro-industrial, bem como suas vantagens e desvantagens são descritas a seguir:

2.6.5.1. US de potência – Secagem

O processo de secagem assistido por US de potência vem sendo aplicado recentemente na indústria de alimentos em produtos como peixe (BANTLE; HANSSLER, 2013), maçã (SABAREZ; GALLEGO-JUAREZ; RIERA, 2012) ervilha (BANTLE; EIKEVIK, 2011), cenoura (SANTACATALINA et al., 2012), pedúnculo de uva (GARCIA-PEREZ et al., 2013) entre outros. De forma geral, a secagem por US de potência pode ser dada por dois tipos de mecanismos. O primeiro tipo é constituído por dispositivos de ultrassons que são ligados diretamente ao material durante a secagem (Figura 2.19). Esse sistema pode promover um processo de secagem acelerada, já que permite uma boa transferência de energia de ultrassons

desde o elemento de vibração para o alimento (BANTLE; HANSSLER, 2013). O segundo sistema é aplicado no fluido dessecante, neste caso o ar (Figura 2.20). Este sistema funciona sem contato direto entre o elemento vibrador e o alimento, através de uma sonda especial em forma de prato que aquece o ar circundante, com uma eficiência de até 80% (GALLEGU-JUÁREZ et al., 1999). Ambos os mecanismos podem ser usados tanto para secagem com ar quente, assim como também para secagem em frio (BANTLE; EIKEVIK, 2011; OZUNA et al., 2014).

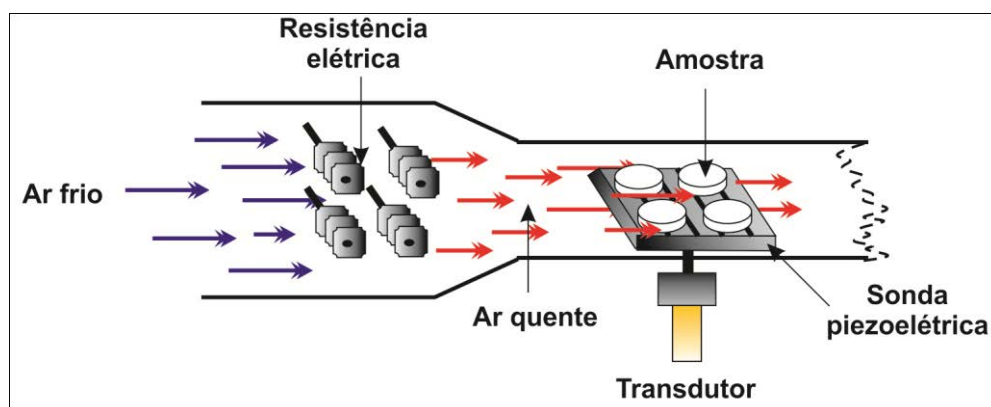


Figura 2.19. Secagem convectiva assistida com ultrassom (SABAREZ; GALLEGU-JUÁREZ; RIERA, 2012).

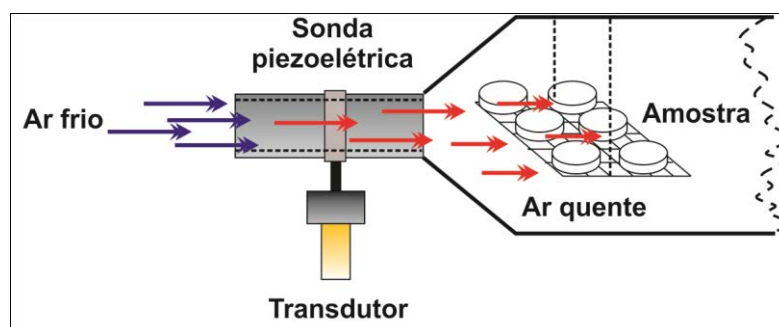


Figura 2.20. Secagem convectiva com aplicação de ultrassom indireta (GALLEGU-JUÁREZ et al., 2010).

Como dificuldades da aplicação de ultrassom para um sistema gás-sólido ou gás-líquido, tais com a secagem, encontra-se a obtenção de um sistema de geração e de transmissão de ultrassom eficiente no alimento, como um mecanismo direto, e a redução da eficiência de transferência de energia ultrassônica, para o caso de aplicação indireta, especificamente no ar dessecante (GALLEGU-JUÁREZ et al., 1999).

2.6.5.2. US de potência - Desidratação osmótica

O US de potência como tecnologia combinada à desidratação osmótica ocorre quando as ondas ultrassônicas atuam sobre a solução osmótica. Assim, quando um alimento é submetido a esse tipo de processo combinado, as membranas intercelulares dos alimentos são dilatadas de tal forma, que sua permeabilidade aumenta de uma forma considerável (MOTHIBE et al., 2011; SIMAL et al., 1998). Neste processo são observados dois fenômenos de transferência de massa; a água migra do alimento para o soluto e, simultaneamente, o soluto migra para a estrutura interna do alimento. Esses tipos de transferência modificam a composição dos sólidos, bem como as taxas de degradação causadas por microrganismos e enzimas (BARAT et al., 2006; LENG et al., 2013). Além disso, o processo de transferência de água e de solutos em alimentos apresenta dois tipos de resistências, a resistência interna relacionada com a composição e estrutura interna do material (GOU; COMAPOSADA; ARNAU, 2003) e a resistência relacionada com o coeficiente de transferência de massa e a espessura da camada limite (MULET et al., 2003). Neste caso, o ultrassom é usado para melhorar o transporte de massa (tanto a remoção de água como ganho de soluto) durante a desidratação osmótica (CÁRCEL et al., 2007b; RASTOGI, 2011).

Alguns estudos de desidratação osmótica assistido com ultrassom foram reportados para produtos como carne de porco (CÁRCEL et al., 2007a), maçã (CÁRCEL et al., 2007b), morango (GARCIA-NOGUERA et al., 2010), tomate cherry (LI et al., 2012) e kiwi (NOWACKA et al., 2014), mostrando resultados positivos na aceleração da taxa de transporte de massa, quando aplicado ultrassom. De acordo com Simal et al., (1998) o incremento da taxa de transporte de soluto e de água é diretamente proporcional com a potência transmitida à solução osmótica e com a posição com que o alimento se encontra frente às ondas ultrassônicas. À medida que o alimento se aproxima da sonda, a eficiência do processo pode ser percebida com maior clareza (CÁRCEL, 2003), porém, os estudos atualmente publicados são feitos em laboratório usando equipamentos de campos restritos, o que impossibilita projetar os resultados a nível semi-industrial ou inclusive industrial.

Portanto, a falta de dados sobre a projeção dos campos acústicos em soluções osmóticas é uma das principais desvantagens que até o momento não foram elucidadas para este tipo de processo.

2.6.5.3. US de potência - Extração com solventes

Atualmente, o US de potência tem sido reportado na extração de produtos como: pectina de casca da uva (XU et al., 2014), compostos fenólicos de sementes da uva (DA PORTO; PORRETTO; DECORTI, 2013), polissacarídeos de goji berry (*Lycium barbarium*) (LIU et al., 2014), alcaloides e esteroides da casca de batata (HOSSAIN et al., 2014), compostos fenólicos de vinho armazenado em carvalho (TAO; ZHANG; SUN, 2014), entre outros. Quando o processo de extração sólido-líquido é assistido por ultrassom, são vistos benefícios de sua aplicação na intensificação da transferência de massa, maior penetração do solvente no tecido do material e no incremento dos efeitos capilares. Todos estes efeitos tornam o acesso mais fácil do solvente para a estrutura do material. Além disso, o colapso das bolhas pela cavitação perto das paredes celulares é esperado para produzir a ruptura da célula, facilitando uma boa penetração do solvente no interior das células, por meio do jato aplicado pelo ultrassom (TOMA et al., 2007).

Similar ao processo de desidratação osmótica, as ondas ultrassônicas atuam sobre solvente e material, onde os equipamentos mais usados para ambos os processos são os tipo sonda e os banhos ultrassônicos.

Embora o ultrassom tipo de sonda seja um dos sistemas mais utilizados atualmente, seu uso é restrito para volumes pequenos, devido à limitação pela distância do material à sonda (YU; GIURGIUTIU, 2009). Por sua parte, os banhos ultrassônicos têm a capacidade de processar maior quantidade de amostra, só que em batelada.

2.6.5.4. US de potência – Controle e qualidade

Além das diversas aplicações do ultrassom de potência como método combinado nas operações unitárias e processos em alimentos, aplicações na área de controle e qualidade foram observadas para processos como: tenderização da carne bovina (JAYASOORIYA et al., 2007), precipitação de proteínas do leite e controle reológico em iogurtes (ASHOKKUMAR et al., 2010), cristalização em produtos com leite em pó, farinha de milho (NALAJARA; MOHOLKAR, 2011), emulsões óleo-água (MARTINI et al., 2005), incorporação de ar em misturas (FOX; SMITH; SAHI, 2004) e na determinação da composição de queijo fresco (TELIS-ROMERO et al., 2011).

2.6.5.5. US de potência – Pré-tratamento de biomassa

A conversão de biomassa na indústria de etanol de segunda geração compreende desde o pretratamento da biomassa e a conversão da celulose e hemicelulose em açúcares fermentáveis, até a fermentação dos açúcares para a obtenção dos biocombustíveis (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; KUMAR et al., 2009). Processos de pretratamento da biomassa referem-se à quebra da estrutura celular naturalmente resistente e a lignina em carboidratos, que limitam a acessibilidade das enzimas ou produtos químicos para a celulose e hemicelulose (MOSIER et al., 2005).

Hoje em dia, a combinação de técnicas de pretratamentos tornou-se uma prática comum, devido aos desafios tecnológicos que surgiram a partir das pesquisas da indústria de etanol de segunda geração (MACRELLI; MOGENSEN; ZACCHI, 2012; VON SCHENCK; BERGLIN; UUSITALO, 2013). Neste sentido, a aplicação do US de potência oferece uma alternativa para potencializar a produção de açúcar fermentável no pretratamento da biomassa. Alguns estudos de US de potência como pretratamento de produtos como resíduos da índia (casca de noz, bon bogori e moj) (SASMAL; GOUD; MOHANTY, 2012), resíduos de celulose (PARK; HELLE; THRING, 2012), milho seco e moído (KHANEL et al., 2007) mostraram um bom rendimento na conversão do material lignocelulósico em glicose.

O pretratamento da biomassa com ultrassom utiliza o princípio da cavitação, resultando em partículas na sua maioria amorfas (PINJARI; PANDIT, 2010; SAWANT et al., 2008).

Um exemplo de aplicação da tecnologia de ultrassom como pretratamento de biomassa ligada à indústria de etanol de segunda geração pode ser observado na Figura 2.21.

De acordo com o esquema, o ultrassom de potência pode ser utilizado como um processo único, ou como um processo combinado com pretratamentos químicos, para um subsequente tratamento biológico (KUMAR et al., 2009). Como grande benefício da aplicação do ultrassom de potência, tem-se a reciclagem da biomassa, de modo que o ultrassom pode atuar tanto na quebra, assim como na inibição biológica do vinho centrifugado na entrada, tornando assim o processo mais eficiente. Outros benefícios do ultrassom são menores tempos de operação, manuseio simplificado, redução do consumo de solvente, temperatura mais baixa de operação e menor gasto energético (MASON; LORIMER, 2002).

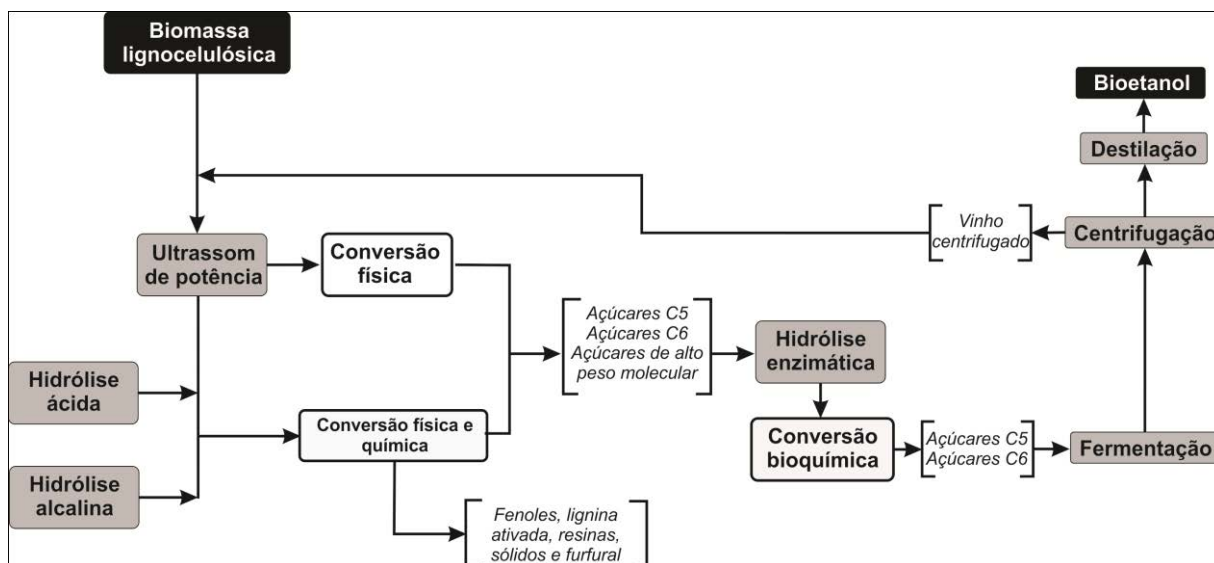


Figura 2.21. Ilustração da aplicação do ultrassom de potência no processo de obtenção de etanol de segunda geração.

Por outro lado, a baixa especificidade para produzir os compostos químicos desejados (KIM; HAN, 2012) e altas temperaturas produzidas no material (JAMBRAK et al., 2009; SORIA; VILLAMIEL, 2010), são umas das principais desvantagens do uso de ultrassom de potência quando não é usado um sistema de resfriamento.

Embora a aplicação de ultrassom mostre alguns resultados importantes para a indústria de bioetanol, poucos estudos têm sido realizados para avaliar o efeito deste método no material, devido à dificuldade para calcular as propriedades acústicas, sendo que estas propriedades podem diferir significativamente de um material para outro (HODNETT; ZEQUIRI, 1997).

2.6.6. Parâmetros ultrassônicos

Da mesma forma que qualquer som, os ultrassons se transmitem através de toda substância, sólida, líquida ou gasosa, que possua propriedades elásticas. A fonte de produção de ultrassons deve ser um corpo vibrante. (FAHY, 2001). Por tanto, as ondas acústicas assim como qualquer tipo de onda se caracterizam por uma série de parâmetros como a frequência, a intensidade, a potência, etc.

2.6.6.1. Frequência

A frequência da onda define-se como o número de oscilações ou ciclos de onda que passam através de um observador estacionário por segundo (Figura 2.22) e é determinada pela fonte da onda de som. O símbolo f é normalmente atribuído à frequência e sua unidade é o hertz (1 Hz = 1 ciclo por segundo). O inverso da frequência é o período (T , 1/s), que se define como o tempo necessário para completar um ciclo vibracional (MARTIN; RAMNARINE, 2010).

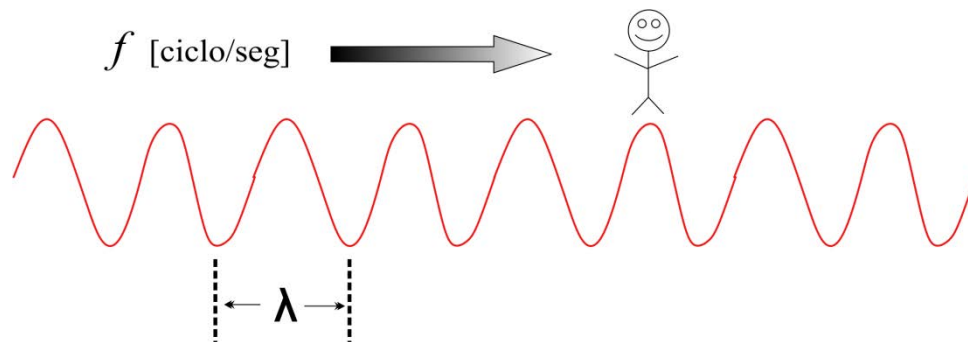


Figura 2.22. A frequência f de uma onda é o número de ciclos das ondas que passam através de um observador estacionário por segundo. O comprimento da onda, λ , é a distância entre os ciclos das ondas (MARTIN; RAMNARINE, 2010).

2.6.6.2. Comprimento de onda

O comprimento de onda (λ , m, cm, mm) é definido como a distância que separa dois pontos consecutivos que vibram em fase. Determina-se a partir da velocidade (v) e a frequência (f) (Equação 2.1):

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (2.1)$$

Uma onda, cujas extremidades estão à λ metros de distância e passam através de um observador a uma taxa de f ciclos por segundo desloca-se a uma velocidade de $f \cdot \lambda$ metros por segundo, isto é, à velocidade do som ($c = f \cdot \lambda$). No entanto, é mais preciso fisicamente dizer que uma onda a partir de uma fonte de frequência f , viaja através de um meio no qual a velocidade do som é c , o qual tem um comprimento de onda λ , onde $\lambda = c/f$. Por exemplo, uma onda de som de uma fonte de 30 kHz viaja através da água ($c \approx 1500$ m/s) com um comprimento de onda de 50 mm, enquanto que uma onda a partir da

mesma fonte viaja através do ar ($c \approx 330$ m/s) com comprimento de onda de 10 mm (CARLIN, 1972; MARTIN; RAMNARINE, 2010).

2.6.6.3. Fase

Assim como uma onda passa através de um meio, as partículas são deslocadas para trás e para frente da sua posição de repouso em um ciclo repetitivo. O padrão de deslocamento das partículas com o tempo poder ser descrito muitas vezes por uma onda senoidal (Figura 2.23). Este padrão de deslocamento é tal como seria visto na altura de um pedal de rotação da bicicleta. Um ciclo completo da altura do pedal corresponde a uma rotação completa de 360° . A altura do pedal em qualquer ponto do ciclo está relacionada com o ângulo do pedal, quando visto de lado. Portanto, a fase do pedal é a sua posição dentro de um determinado ciclo de rotação é medida em graus (MARTIN; RAMNARINE, 2010).

Duas ondas da mesma frequência podem diferir em termos da sua fase e podem ser comparadas em termos de sua diferença de fase, medida em graus. A diferença de fase é um conceito importante quando as ondas são somadas ou são convergentes (FAHY, 2001).

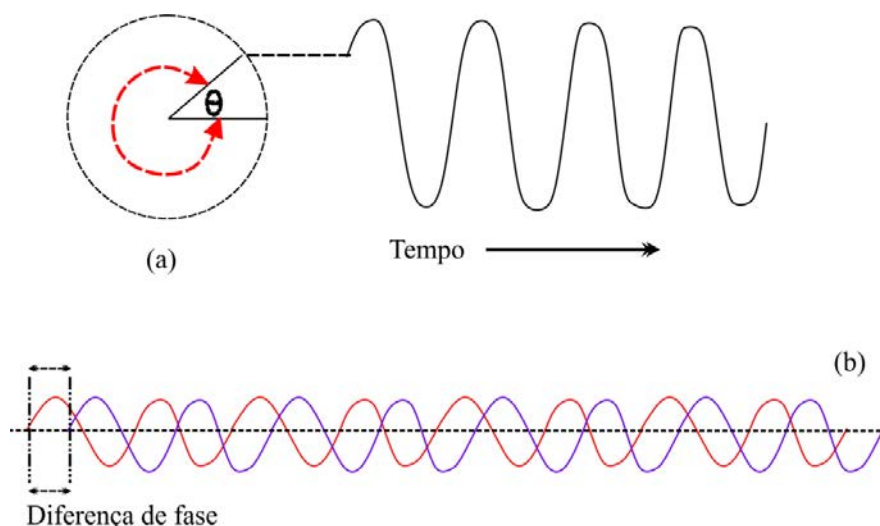


Figura 2.23. (a) Descrição de uma fase dentro de um ciclo de oscilações, medido em graus. (b) Comparação de suas ondas com a mesma amplitude e frequência em termos de diferença de fase (MARTIN; RAMNARINE, 2010).

2.6.6.4. Intensidade

A intensidade de uma onda acústica define-se como a energia média transmitida através de uma unidade de área perpendicular à direção da propagação da onda. A intensidade acústica é proporcional ao quadrado da pressão acústica:

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (2.2)$$

onde I é a intensidade acústica (W/m^2); P_A é a pressão máxima (atm); ρ é a densidade do meio (kg/m^3) e c é a velocidade da onda (m/s^1) no meio (MASON; LORIMER, 2002).

Dado que a intensidade acústica pode ser afetada por muitos fatores, é comum utilizar uma intensidade de referência. Como intensidade de referência é comum tomar o valor de $I_o = 10^{-12}$ e calcular, a partir da pressão acústica de referência, o limite de audição humano, às condições padrão do ar ($2,1 \times 10^{-5} \text{ N/m}^2$) (CÁRCEL, 2003).

2.6.6.5. Densidade de energia

A energia acústica é uma forma de energia fundamental que se pode dissipar em forma de calor. Representa o trabalho realizado ao deslocar as partículas num meio, que por outro lado, está sujeita a forças contrárias ao deslocamento do próprio meio elástico. Para uma onda plana, a densidade de energia pode-se expressar como:

$$E = \frac{I}{c} \quad (2.3)$$

onde E é a densidade de energia (J/m^3). Como a energia é expressa em Joule, também pode ser definida em Newton por metro ($\text{N}\cdot\text{m}$), as unidades da densidade de energia se transformam em N/m^2 , que são unidades de pressão. Portanto, a densidade de energia de uma onda é correspondente ao nível de pressão acústica (BELLEVAL; POTEL; GATIGNOL, 2009).

2.6.6.6. Potência

A potência acústica é a energia total irradiada por uma fonte por unidade de tempo. Pode-se calcular a partir da Equação 2.4:

$$W = IS \quad (2.4)$$

onde S representa a área da superfície radiante (m^2) e W a potência acústica em watts (W). Uma forma de expressar a potência consiste em utilizar a notação em decibéis. O decibel acústico define-se como o logaritmo em base 10 do quociente entre a intensidade (ou a potência) determinada num meio e a intensidade (ou a potência) de referência (FAHY, 2001).

$$dB = 10 \log \frac{I}{I_o} \quad (2.5)$$

Ao utilizar-se como $I_o = 1.10^{-12} \text{ W/m}^2$, a potência do som (PS) de qualquer outra fonte, expressa em decibéis, pode-se representar como:

$$PS = 10 \log \frac{I}{1.10^{-12}} \quad (2.6)$$

Dado que sistemas de medida como os microfones e/ou hidrofones medem pressões acústicas ao invés de intensidades, é possível relacionar a intensidade e pressão acústica, podendo-se calcular o nível de pressão acústica (P_A) em notação de decibéis por meio da Equação 2.7:

$$P_A = 10 \log \frac{P_d^2}{P_o^2} = 20 \log \frac{P_d}{P_o} \quad (2.7)$$

onde P_d é a pressão acústica dinâmica (N/m^2) e P_o é a pressão de referência ($2,1 \times 10^{-5} \text{ N/m}^2$) (FAHY, 2001).

2.6.6.7. Impedância acústica

A impedância acústica (Z) de um meio é uma medida de resposta das partículas do meio em termos de velocidade de onda a uma determinada pressão. Também é referida como a relação entre a pressão acústica e a velocidade de partícula (v , m/s) (Equação 2.8). De forma geral, Z é uma magnitude complexa que se pode dividir em uma parte real, a componente resistiva, e outra imaginária, a componente reativa (MCCLEMENTS, 1997).

$$Z = \frac{P_A}{v} \quad (2.8)$$

A Equação 2.8 é análoga à impedância elétrica ou resistência (R), que é a relação entre a tensão (V) aplicada a um componente elétrico (a força de condução elétrica ou pressão) para a corrente elétrica resultante (I) que passa através dele (a resposta), conforme a expressão da lei de Ohm: $R = V/I$. A impedância acústica de um meio é novamente determinada pela sua densidade (ρ) e rigidez (k) (Equação 2.9) (MARTIN; RAMNARINE, 2010).

$$Z = \sqrt{\rho k} \quad (2.9)$$

Combinando as Equações 2.8 e 2.9, pode ser demonstrado que:

$$Z = \rho c \quad (2.10)$$

A impedância acústica Z tem unidades de $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$, mas o termo Rayl, proveniente da lei de Rayleigh, é frequentemente utilizado para expressar esta unidade (MARTIN; RAMNARINE, 2010).

Quando uma onda ultrassônica chega a uma interface, assim como a luz, parte da onda se transmite e parte se reflete. A reflexão se produz quando uma onda que incide sobre uma interface, muda de direção de propagação sem mudar de meio. Os ângulos incidente e refletido são iguais. A porção de energia refletida depende da diferença entre as impedâncias acústicas dos meios. Quanto maior for, maior será a proporção de energia refletida e menor a energia transmitida. Isto condiciona o bom ou mau acoplamento dos equipamentos de aplicação com o meio de propagação. Esta característica apresenta uma grande importância nas aplicações de ultrassons. Se a proporção de onda incidente que é refletida é muito elevada, os efeitos dos ultrassons serão mais intensos na interface. Do contrário, se a proporção de onda transmitida é muito elevada, os efeitos dos ultrassons poderão ser observados no interior do segundo meio (CÁRCEL, 2003; FAHY, 2001).

2.6.6.8. Atenuação

Durante a propagação de uma onda acústica plana através de um meio, a intensidade da onda diminui ao aumentar a distância da fonte que o produz. A intensidade em uma determinada distância é dada pela Equação 2.11:

$$I = I_o e^{(-\alpha d)} \quad (2.11)$$

onde d é a distância entre a fonte da onda e o ponto considerado (m) e α é o chamado coeficiente de atenuação ou absorção. Esta atenuação pode ser consequência da reflexão, a dispersão ou a difração da onda ou pode ser o resultado da conversão de parte da energia cinética da onda em calor. Em aplicações em líquidos, as forças viscosas se opõem à vibração das partículas. Isto faz que parte da energia acústica se degrade em forma de calor, o que eleva a temperatura do meio. Para um determinado líquido numa temperatura estabelecida, a relação entre o coeficiente de atenuação e o quadrado da frequência acústica aplicada (α/f^2) permanece constante. Um incremento na frequência aplicada supõe um incremento do

coeficiente de atenuação e, portanto, que a intensidade ultrassônica diminua mais rapidamente com a distância (MASON; LORIMER, 2002).

2.7. Medida da potência ultrassônica

Como já comentado, os equipamentos ultrassônicos transformam um determinado tipo de energia em energia acústica. Os sistemas mais utilizados são os sistemas piezelétricos que transformam energia elétrica em energia ultrassônica. Na literatura é frequente encontrar a quantidade de energia acústica que se aplica a um meio expressada como a quantidade de energia elétrica aplicada ao gerador, na entrada ou na saída deste (GHAFOOR et al., 2009; MONTALBO-LOMBOY et al., 2010; WU et al., 2008). Porém, nem toda a energia elétrica subministrada ao transdutor é transformada em energia acústica. Todos os sistemas apresentam um determinado rendimento na transformação de energia elétrica em energia mecânica, mas também, nem toda a energia acústica produzida pelo transdutor é transmitida ao meio tratado, principalmente, devido às características de acoplamento do transdutor com o meio. Além disso, as características do meio líquido com que se trata a amostra (viscosidade, densidade, etc.) também atenuam o sinal acústico (WU et al., 2008).

Portanto, a quantidade de energia ultrassônica que recebe a amostra não pode ser determinada exclusivamente a partir da quantidade de energia elétrica consumida. Daí surge a necessidade de empregar métodos adequados para caracterizar o campo ultrassônico real que se introduz num determinado processo. Os parâmetros ultrassônicos importantes que se devem determinar são a frequência e a intensidade acústica (LEMPRIERE, 2002). Normalmente, a frequência nominal do sistema não oscila mais que 5 a 10 %, tornando-se um fator não influente no processo. Ao contrario, a determinação da intensidade acústica é mais difícil. Existem numerosos e diferentes métodos utilizados por diferentes autores para medir a intensidade ultrassônica no meio e, de acordo com o método aplicado, obtêm-se valores diferentes. Isto dificulta a comparação de resultados dos efeitos dos ultrassons sobre um determinado processo e, ao mesmo tempo, é uma mostra da dificuldade da realização desta medida (COBUS et al., 2007; LUQUE DE CASTRO; CAPOTE, 2007).

Muitos dos métodos utilizados na determinação da intensidade acústica são baseados na medida de mudanças de alguns dos parâmetros, tanto físicos como químicos. Uma classificação de todas estas técnicas foi proposta por Berlan e Mason (1996). Para isso, agruparam as diferentes técnicas de medida em quatro grandes grupos.

- ▲ **Métodos térmicos:** incluíram os métodos que utilizam calorímetros, termopares, sondas de adsorção e dilatômetros acústicos.
- ▲ **Métodos através de medidas no transdutor:** incluíram os métodos que empregam medidas elétricas ou mecânicas no transdutor.
- ▲ **Métodos baseados em efeitos mecânicos diretos:** incluíram as medidas de impedância acústica, uso de sondas acústicas, medidas de forças de radiação, de distorção de superfície de líquidos, de velocidade de partículas e métodos óticos.
- ▲ **Métodos baseados em efeitos secundários da propagação do som e a cavitação:** neste grupo se encontraram os métodos baseados em mudanças de volume, medidas de ruído, mudanças de condutância, efeitos elétricos ou eletro-cinéticos, de sonoluminescência e sondas químicas.

De todos estes métodos destacam-se dois, pela sua facilidade de uso e pela repetitividade das medidas proporcionadas: o uso de hidrofones e o método calorimétrico baseado na determinação do calor gerado.

2.7.1. Hidrófones

Um hidrofone é um sensor eletroacústico para utilização em água e outros líquidos, capaz de indicar a pressão acústica ou outro parâmetro que possa ser quantificado em um campo acústico, como por exemplo, a frequência em qualquer ponto do mesmo sem que este sofra perturbação. Além disso, sua sensibilidade não depende da direção da onda acústica (KUTTRUF, 1991).

Os sensores que melhor se adaptam a essas necessidades são os que se baseiam no princípio piezoelétrico para aplicações em meios líquidos e os receptores eletrostáticos para aplicações em gases. Os sensores piezoelétricos funcionam da maneira inversa ao que faz um transdutor ultrassônico, isto é, mediante uma ação mecânica, o material piezoelétrico produz um sinal elétrico proporcional à dita ação. O sensor pode ter uma forma cilíndrica ou esférica (Figura 2.24) (MASON; LORIMER, 2002).

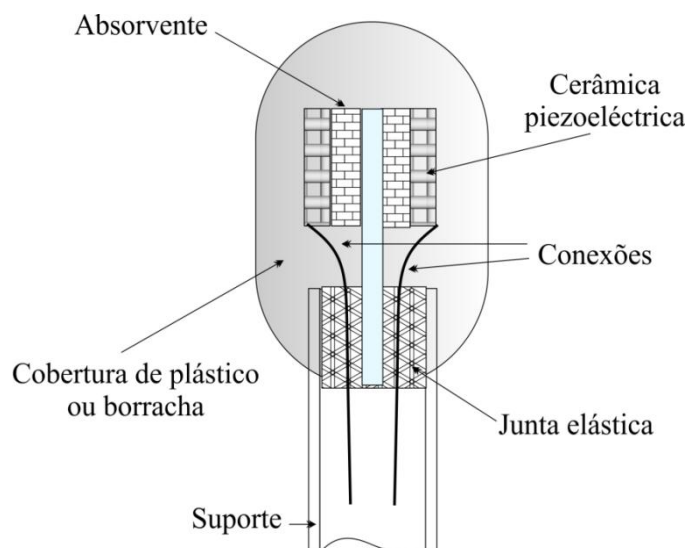


Figura 2.24. Exemplo de projeto de um hidrofone piezoelétrico (CÁRCEL, 2003).

Quando uma onda mecânica chega ao hidrofone, faz vibrar a cerâmica produzindo um sinal elétrico. Este sinal é recolhido e armazenado para sua posterior análise através de sistemas como osciloscópios ou cartões digitalizadores. O sinal se encontra expressado em magnitudes elétricas, sendo necessário traduzir seu valor numa medida de pressão acústica. Isso é realizado através da sensibilidade de recepção do hidrofone que relaciona medidas elétricas e de pressão. São obtidas por calibração e, normalmente é dada pelo fabricante do hidrófone. Os hidrofones permitem a determinação da pressão acústica e da frequência de um campo acústico de forma local. Assim, podem-se detectar campos estacionários e as zonas de máxima ou mínima intensidade de ultrassons, entre outros (LUQUE DE CASTRO; CAPOTE, 2007; MULET et al., 2003).

Uma das principais desvantagens que apresentam estes tipos de sensores é que quando a frequência do campo de ultrassons que se deseja medir é relativamente alta, o tamanho do hidrofone deve ser aumentado, podendo chegar a ser relativamente grande. Isto faz que, em geral, sua sensibilidade de recepção seja pequena, sobretudo nas frequências elevadas. Outro inconveniente é que a cavitação pode distorcer a medida dos hidrófones e inclusive chegar a danificá-los (MASON; LORIMER, 2002).

2.7.2. Métodos calorimétricos

Entre os diferentes métodos de medida de intensidade dos campos acústicos, o método calorimétrico é o mais utilizado. Esse método se baseia na medida da geração de calor que se produz num meio quando aplicado ultrassom. Quando uma onda acústica propaga-se através

de um meio sofre uma atenuação devido à perda de parte da sua energia. As fricções produzidas entre as moléculas e a oposição ao movimento que apresentam suas forças de coesão produzem uma transformação da energia acústica em calor. A quantidade de calor que se gera é proporcional à intensidade do campo acústico, podendo-se estimar a partir do aumento de temperatura (BERLAN; MASON, 1996; LEMPRIERE, 2002; LUQUE DE CASTRO; CAPOTE, 2007).

De modo geral, este tipo de método apresenta uma precisão que pode oscilar em torno de 7% (BERLAN; MASON, 1996) enquanto que a repetitividade supõe desvios inferiores a 5% (RASO et al., 1999). A técnica consiste essencialmente em medir a variação da temperatura por unidade de tempo no meio onde são aplicados os ultrassons. A partir desta variação, o calor gerado é estimado através de Equação 2.12:

$$P = mc_p \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (2.12)$$

onde m é a massa do meio tratado, c_p é seu calor específico, e dT/dt é a variação de temperatura que resulta no meio por ação dos ultrassons. A partir disto determina-se uma potência acústica absorvida que se pode expressar na forma de intensidade, dividindo a mesma pela superfície do emissor de ultrassons, ou em forma de densidade de potência, dividindo a mesma pelo volume tratado (BERLAN; MASON, 1996).

Este tipo de método considera que toda a energia acústica que se introduz no meio se transforma em calor. A medida do aumento da temperatura deve ser muito precisa. Quando a intensidade ultrassônica aplicada é muito elevada, a subida de temperatura também será. Isto significa que para melhorar a precisão da determinação devem-se utilizar equipamentos de medida de temperatura com tempos de resposta muito curtos (RASO et al., 1999).

A medida do aumento da temperatura por ação dos ultrassons se pode realizar em condições adiabáticas o quase adiabáticas ou em condições não adiabáticas. Em um sistema ideal, o recipiente onde tem lugar o tratamento deveria estar perfeitamente isolado para evitar perdas de calor para o ambiente. Porém, em alguns casos, realizando a medida nos primeiros instantes de aplicação de ultrassons, pode-se observar que a evolução da temperatura com o tempo tem um caráter linear. Isto significa, que nesse curto período de tempo, a troca de calor com o ambiente é desprezível. Portanto, pode não ser necessário, nestes casos de condições adiabáticas no recipiente acústico, para poder utilizar este tipo de método (LUQUE DE CASTRO; CAPOTE, 2007; RASO et al., 1999).

2.7.3. Outros métodos de medida do campo ultrassônico

Alguns métodos para a determinação da intensidade acústica são referenciados por citar a medida da amplitude de vibração do transdutor ou a medida da produção de radicais livres. Um procedimento muito simples para a medida da amplitude gerada por um sistema tipo sonda consiste na medida direta da amplitude de vibração (WU et al., 2008). Para isso é necessário de um microscópio metalúrgico com uma resolução de como mínimo 5 μm . Muitos transdutores geram amplitudes ao redor de 10 μm . Este valor comumente se vê amplificado pela sonda, sendo possível realizar uma medida com grande exatidão. O procedimento consiste em colocar um pequeno ponto no transdutor e focar nele o microscópio. Quando o sistema entra em funcionamento, devido à rápida vibração, o ponto é visualizado como uma linha. A amplitude de vibração, que é o máximo deslocamento ou deslocamento pico a pico, é dada pelo comprimento total da linha menos o diâmetro do ponto (BERLAN; MASON, 1996).

Através deste sistema se obtém informação de um parâmetro, a amplitude, que está relacionada com a potência gerada. Mesmo assim, é um parâmetro do transdutor e não do meio em que se aplicam os ultrassons. Outro método para a determinação da intensidade de um campo ultrassônico é baseado na propriedade dos ultrassons de alta intensidade de produzir a sonólise da água. Como consequência formam-se radicais livres, principalmente radicais hidroxilo (OH) e hidrógeno (H). Um dos métodos para quantificar a quantidade de radicais OH é o método do ácido tereftálico (MCLEAN; MORTIMER, 1988). Esse ácido é um sequestrante de radicais hidroxilas que, em meio alcalino, produz íons hidroxiltereftalato altamente fluorescentes. Mediante medidas de fluorescência pode-se determinar a quantidade de radicais formados e a partir destes a intensidade acústica existente no meio (VERCET; LÓPEZ; BURGOS, 1998).

Existem muitos outros métodos que tentam determinar a intensidade de um campo acústico, normalmente a partir da determinação de algum parâmetro físico ou químico. Cada aplicação tem uma série de técnicas de medida que se adaptam melhor a suas condições, porém, existe uma série métodos mais gerais que se adaptam a quase todas as situações já que mensuram a potência transmitida ao meio. Este é o caso dos métodos descritos anteriormente. Um problema importante que se apresenta é a dificuldade de comparar seus resultados com os resultados obtidos para diferentes métodos de medida (BERLAN; MASON, 1996).

3. Material e Métodos

3.1. Material

Na pesquisa foi usado pedúnculo de banana nanica (*Mussa acuminata* AAA var. Cavendish anão) fornecido pela empresa Banatech (Guapiaçu, SP, Brasil). O produto foi levado ao laboratório de medidas físicas, do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, UNESP – Campus de São José do Rio Preto, e mantido sobre refrigeração a 10 °C para posterior uso.

Os demais materiais empregados neste estudo foram especificados nas respectivas seções analíticas.

3.2. Preparação das amostras

Foi realizada uma limpeza do pedúnculo de banana nanica a fim de retirar qualquer partícula estranha. Terminada a limpeza, o pedúnculo foi cortado com uma faca em sentido longitudinal às fibras, obtendo um material com menor diâmetro que imediatamente foi levado para secar empregando um secador convectivo de ar quente a 40 °C por 24 h, com uma velocidade do ar de 3 m/s. Após secagem, o material seco foi passado por um moinho de facas modelo MA380 (Marconi, Piracicaba, Brasil) a fim de obter uma amostra com tamanho de partícula entre 50 a 200 µm (Figura 3.1). Terminada a moagem, as amostras foram embaladas e armazenadas à temperatura ambiente (28 ± 2 °C).

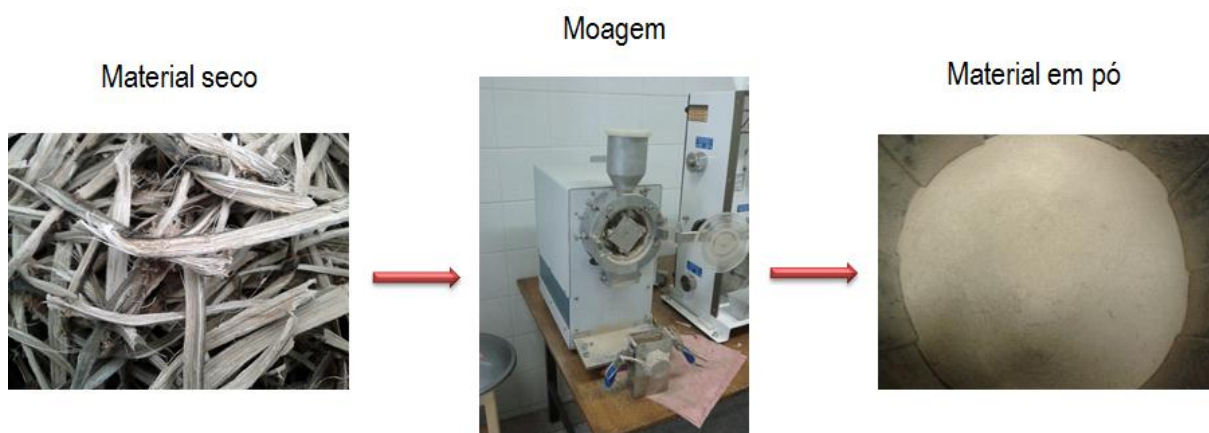


Figura 3.1. Preparação da amostra de pedúnculo de banana nanica para os ensaios experimentais.

Com o pó obtido do pedúnculo de banana nanica foram preparadas as soluções acidificadas nas concentrações de 0,04, 0,06, 0,08, e 0,10 g/mL para posterior uso nas determinações experimentais. Cada concentração de biomassa foi preparada para um volume de 500 mL contendo água deionizada, sendo está previamente acidificada adicionando lentamente H_2SO_4 ao 0,001 % v/v, obtendo-se valores de pH de 3, 4, 5, 6 e 7. As concentrações do ácido empregado na acidificação da água são mostradas na Tabela 3.1. O pH de cada solução foi monitorado durante três dias através de um pHmetro modelo mPA210 (MS TECNOPON Instrumentação, Piracicaba, Brasil) a fim de evitar variações consideráveis.

Tabela 3.1. Concentrações de ácido sulfúrico* na solução acidificada.

pH	H_2SO_4 (mol/L)
3	$14,93 \times 10^{-4} \pm 1,01 \times 10^{-4}$
4	$9,00 \times 10^{-4} \pm 1,00 \times 10^{-5}$
5	$3,07 \times 10^{-4} \pm 1,97 \times 10^{-5}$
6	$1,00 \times 10^{-4} \pm 1,00 \times 10^{-5}$
7	$0,00 \pm 0,00$

* Média e desvio padrão da triplicata

3.3. Caracterização química é física das diferentes amostras de pedúnculo em pó

3.3.1. Caracterização química

Análises químicas de umidade, matéria seca, celulose, hemicelulose, lignina e açúcares totais foram realizados para o pedúnculo de banana nanica em pó. O conteúdo de umidade e matéria seca foi determinado pelo método de estufa a vácuo, através do método AOAC 934.06 (AOAC, 1997). O conteúdo de celulose e hemicelulose foram calculados conforme as Equações (3.1) e (3.2), respectivamente, a partir do conteúdo de fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA) e lignina. Os teores de FDN e FDA foram medidos empregando o método gravimétrico de Van Soest (1987) e Van Soest e Wine (1967). Aproximadamente 10 g de amostra foi colocada na solução de detergente neutro e realizada uma extração por refluxo durante 90 min. O mesmo processo foi repetido separadamente com detergente ácido. O resíduo de filtração foi lavado com água destilada quente e etanol e, em seguida, seco em estufa a 105 °C por 4 h, até obtenção de peso constante. A diferença de peso entre o material de partida e da amostra seca em estufa foi utilizado para calcular o conteúdo de FDN e FDA. Ácido sulfúrico a 72 % (p/p) foi

adicionado às amostras sobre agitação magnética a 20 °C por 3 h. A seguir, as amostras foram lavadas com água destilada quente, até que a concentração de ácido sulfúrico atingiu 3 %. O resíduo da filtração foi seco e pesado para determinar a quantidade de lignina.

$$\text{Hemicelulose} = \text{FDN} - \text{FDA} \quad (3.1)$$

$$\text{Celulose} = \text{FDA} - \text{lignina} \quad (3.2)$$

O teor de açúcares redutores foi determinado a partir das amostras hidrolisadas de FDN e FDA, por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) de acordo com o método AOAC 982.14 (AOAC, 1997). A amostra hidrolisada foi centrifugada a 12000 rpm durante 2 min a 20 °C. Após remoção do sobrenadante, os açúcares foram extraídos em etanol a 50 % e a solução passada através de um Sep-Pak ® cartucho C18 (Waters Associates, Milford-MA, EUA) e, filtrada através de um disco de nylon de 0,45 mm. A separação e quantificação foram conduzidas em uma coluna μ bondapak-NH₂ (30 cm $\times$ 3,9 mm ID, Waters, Milford-MA, EUA) através de um detector do índice de refração (IR) utilizando CH₃CN e H₂O (80:20 v:v), como fase móvel. As concentrações foram calculadas com base em padrões preparados de d-glicose.

3.3.2. Calor específico

3.3.2.1. Preparação das amostras

As amostras das soluções aquosas acidificadas de pedúnculo em pó adicionadas às painéis de alumínio para as análises no equipamento DSC, foram preparadas sobre condições rigorosas, a fim de evitar erros na medição do calor específico (Figura 3.2). Para isto, o pedúnculo em pó foi peneirado através de uma malha #150 (serie Tyler) para obter partículas com um diâmetro máximo de 106 μ m, a fim de evitar a precipitação das soluções aquosas e não entupir a microseringa durante a adição das amostras nas painéis. Uma vez estabelecido uma adequada distribuição de tamanho de partícula, procedeu-se com a preparação das soluções aquosas, como descrito anteriormente. Todas as concentrações foram preparadas em unidades peso/volume empregando uma balança analítica modelo AUX220 (Shimadzu, Kyoto, Japão) com precisão de 1×10^{-5} g. Ensaios prévios mostraram que concentrações de biomassa maiores a 0,12 g/mL não permitiram a formação de uma solução aquosa, devido ao alto poder de intumescimento do pedúnculo em pó. Cada concentração foi preparada em um pesa filtro de volume de 25 mL, onde foi colocado o volume de água acidificado em primeiro

lugar e a continuação foi ajustado com o peso exato do pedúnculo em pó. Para cada amostra foi preparado aproximadamente 2 g de amostra. Cada concentração preparada foi agitada até observar uma mistura completa, em seguida, com o uso de uma microseringa de 25 μL (Agilent, Santa Clara, USA), foi tomado um volume de 5 μL e adicionado na panela de alumínio (ref 0219-0062, Perkin Elmer, USA). Todas as panelas para o equipamento DSC foram preparadas em triplicata para cada concentração de biomassa e pH.

Obtenção tamanho de partícula menor a 106 μm



Preparação das soluções aquosas acidificadas de pedúnculo em pó



Preparação da panela contendo as amostras para o equipamento DSC



Figura 3.2. Esquema de preparação das amostras para determinação do calor específico.

3.3.2.2. Determinação do calor específico

O calor específico foi medido por calorimetria diferencial analítica usando um DSC 8000 (Perkin Elmer, Shelton, USA), na concentração de biomassa de 0,00, 0,04, 0,06, 0,08 e 0,10 g/mL, pH de 3, 4, 5, 6, e 7 e temperaturas de 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 $^{\circ}\text{C}$. O equipamento DSC foi calibrado com Índio (p.f 156,6 $^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_f = 28,45$ kJ/kg) a uma taxa de

aquecimento de 10 °C/min. Gás nitrogênio com 99.5 % de pureza foi usado como gás de purga a um fluxo de ~ 20 mL/min. Painéis de alumínio para líquidos voláteis 24,01 ± 0.04 mg (ref 0219-0062, Perkin Elmer, USA) foram usadas como linha base e como porta amostra do material de referência (ARCHED, 1993), discos de safira sintética de 3 mm de diâmetro (ref 0219-1268, Perkin Elmer, Shelton, USA), assim como as amostras. No caso das amostras, foram tomados os pesos do material com e sem panela. Painéis da linha base, material de referência e das amostras foram submetidas ao seguinte programa térmico: 0 °C isotérmico por 1 min, taxa de aquecimento a 10 °C/min até 60 °C, isotérmico a 60 °C por 1 min, de acordo com a metodologia empregada pela ASTM International (ASTM E1269, 2005). O programa PYRIS 10.1 (Perkin Elmer, Shelton, USA) foi empregado para as análises térmicas. O calor específico (c_p , kJ/kg °C) das soluções aquosas acidificadas de pedúnculo em pó foi calculado de acordo com a Equação 3.3:

$$c_p = \frac{D_s}{W_s \theta} \quad (3.3)$$

onde D_s representa o deslocamento vertical das curvas térmicas entre a panela da amostra e do material de referência em um nível de temperatura (mW), W_s é a massa da amostra (mg) e, θ é a taxa de aquecimento (°C/s).

3.3.3. Determinação da densidade

A densidade (ρ , kg/m) foi determinada para as concentrações de biomassa de 0,00, 0,04, 0,06, 0,08 e 0,10 g/mL, pH de 3, 4, 5, 6, e 7 e temperaturas de 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 °C, usando um picnômetro volumétrico padrão de 25 mL DIN ISSO 3507 (Brand, Wertheim, Alemanha) equipado com tampa e um termômetro graduado com sensibilidade de 1 ± 0,1 °C. A temperatura das amostras foi variada e equilibrada através de um banho termostático MA-159 (Marconi, São Paulo, Brasil). Para cada medida da temperatura, o picnômetro foi calibrado com água destilada de acordo com os procedimentos da norma ASTM-D1480 (ASTM D1480, 2012).

3.4. Determinação dos campos acústicos

As propriedades acústicas transmitidas ao meio aquoso das diferentes concentrações de biomassa (0,00, 0,04, 0,06, 0,08 e 0,10 g/mL), pH (3, 5 e 7) e potências nominais de ultrassom (30 – 80 %) foram determinadas em um processador ultrassônico de pequeno volume modelo UP400S (Hielscher Inc., Teltow, Alemanha), equipado com uma sonda cilíndrica de titânio modelo H22L2D (Hielscher Inc., Teltow, Alemanha) com diâmetro de 22 mm e comprimento de 200 mm (Figura 3.3). Este equipamento opera a uma frequência de 20 kHz e potência de 400 W, que pode ser regulada entre 0 – 100 % da potência nominal total.



Figura 3.3. Equipamento ultrassônico UP 400S.

A determinação dos campos acústicos foi realizada através do método calorimétrico (RASO et al., 1999) que avalia o incremento da temperatura nos primeiros momentos de aplicação do ultrassom em uma determinada posição. O incremento da temperatura foi medida através de um termopar tipo J conectado a um sistema de aquisição de dados (National Instruments®, Austin, USA), posicionado a 1 cm da base da sonda. O sistema de aquisição de dados foi conectado a um computador equipado com o software LabView versão 2010 (National Instruments®, Austin, USA), o qual registrou e armazenou em tempo real os dados de temperatura. A posição do termopar dentro do sistema foi a mesma para todos os ensaios com as soluções aquosas de biomassa, que foi determinada previamente através da medição qualitativa dos campos acústicos usando um hidrofone modelo TC4014 (RESON A/S, Slangerup, Dinamarca). A operação foi repetida para todas as concentrações de biomassa e pH estudados, como indicado na Figura 3.4. O volume do líquido de $1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ foi e a temperatura inicial experimental de 26 °C foram mantidos constantes para todos os experimentos. A potência real transmitida ao meio (P , W) em cada caso foi calculada pela Equação 3.4.

$$P = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (3.4)$$

onde m é a massa do líquido sonificado (kg), calculada através da densidade da biomassa (ρ , kg/m); c_p é o calor específico da biomassa determinado por calorimetria diferencial analítica (kJ/kg °C); dT/dt é o incremento da temperatura nas soluções aquosas de biomassa durante a sonificação (°C/s). Quando P (Equação 3.4) é dividida pela área de transmissão da sonda (A , cm²) e o volume total da amostra (V , cm³), pode ser determinada a intensidade acústica (I , W/cm²) como indicado na Equação 3.5 (MANCIER; LECLERCQ, 2007; TOMA et al., 2011).

$$I = \frac{P}{A} \quad (3.5)$$

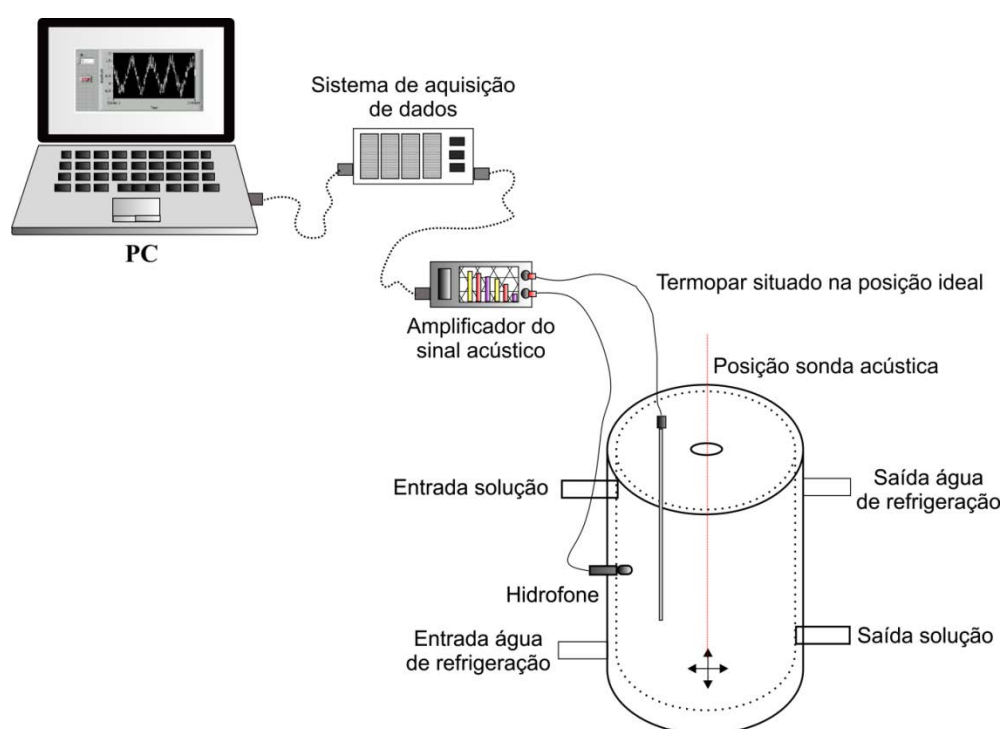


Figura 3.4. Determinação da posição do termopar para os estudos de campos acústicos.

3.5. Experimentos de hidrólise com ultrassom de potência

3.5.1. Planejamento experimental

Quatro fatores: concentração de biomassa (g/mL), potência do ultrassom (W), pH e tempo (min) foram combinados experimentalmente para estabelecer sua interação nas respostas: produção de açúcar total (S_T , mg/g) e produção de açúcares redutores (S_T , mg/g). O planejamento experimental baseado em um desenho experimental foi realizado combinando os diferentes níveis dos fatores (Tabela 3.2), obtendo-se um total de 72 experimentos

divididos em duas seções. Na primeira seção, foram estabelecidas as combinações de três níveis dos quatro fatores, subscrito “a”, totalizando 36 experimentos, sendo 12 experimentos as repetições do ponto central. Já na segunda seção, foram estabelecidas as combinações dos níveis intermediários dos fatores: concentração de biomassa (g/mL) e potência de ultrassom (W) com os três níveis dos fatores: pH e tempo (min), subscrito “b”, totalizando 36 experimentos.

Tabela 3.2. Fatores e níveis codificados do desenho experimental.

Fator	Fatores codificados	Nível	Intervalo	Nível dos fatores				
				-1	-0,5	0	+0,5	+1
Concentração de biomassa (g/mL)	<i>B</i>	0,08	0,02	0,04 ^a	0,06 ^b	0,08 ^a	0,10 ^b	0,12 ^a
Potência do ultrassom (W)	<i>U</i>	900	300	300 ^a	600 ^b	900 ^a	1200 ^b	1500 ^a
pH	<i>pH</i>	5	2	3 ^{ab}	---	5 ^{ab}	---	7 ^{ab}
Tempo (min)	<i>t</i>	60	30	30 ^{ab}	---	60 ^{ab}	---	90 ^{ab}

^a Níveis iniciais combinados no desenho experimental; ^b Níveis intermediários combinados no desenho experimental.

3.5.2. Pré-tratamento da biomassa

Para o pré-tratamento da biomassa foi usado um sistema de processamento ultrassônico modelo VCX 1500HV (Sonics & Materials Inc, Newtown, USA), ilustrado na Figura 3.5. O equipamento conta com um conversor piezoelétrico de alheação de cristais zircônio-titânio conectado a uma sonda de titânio modelo Ti-6Al-4V (Sonics & Materials Inc, Newtown, USA). Este foi operado em modo “pulse” ou intermitente (8 s com ultrassom e 2 s sem ultrassom), a fim de evitar o superaquecimento do equipamento durante os ensaios experimentais. Além disso, uma célula de processamento de 500 mL modelo 630-0583 (Sonics & Materials Inc, Newtown, USA) construída de aço inox foi usada para todos os experimentos. Em todos os experimentos, a temperatura das amostras foi controlada circulando água destilada fria a 15 °C pela área encamisada da célula, através de um banho termostático modelo MA159/BD30 (Marconi, Piracicaba, Brasil) a fim de evitar a produção de inibidores de fermentação “COVs” durante o processo de sonificação da biomassa (BUSSEMAKER; ZHANG, 2013; YUNUS et al., 2010).



Figura 3.5. Equipamento ultrassônico VCX 1500 HV.

3.5.3. Determinação experimental do conteúdo de açúcar total e açúcar redutor

Cada amostra de biomassa pré-tratada (soluções aquosas acidificadas de pedúnculo em pó) com ultrassom de potência, foram colocadas em um tubo Eppendorf e dispostas em uma centrífuga digital modelo Z306 (HERMLE Labortechnik GmbH, Wehingen, Alemanha) onde foram centrifugadas a 9000 rpm por 20 min. Após centrifugação, o sobrenadante foi separado do precipitado para posterior análise.

O conteúdo de açúcar total foi determinado no sobrenadante de acordo com o método fenol-sulfúrico modificado para o formato de microplacas (MASUKO et al., 2005). 25 μ L de sobrenadante foram colocados na microplaca e imediatamente adicionado 25 μ L da solução de fenol a 5 %. Uma vez adicionado o fenol, a microplaca foi colocada sobre uma placa de gelo e adicionado 125 μ L de ácido sulfúrico concentrado. A microplaca foi agitada cuidadosamente até obter uma reação homogênea, onde posteriormente foi levada a incubação em uma estufa a 80 °C por 20 min. A seguir, a microplaca foi resfriada em uma placa de gelo por 30 min e, em seguida, foi medida a absorbância através de um leitor de microplaca modelo ELx808 (BIO-TEK instruments, Winooski, USA) a 490 nm. A concentração de açúcar total (S_T , mg/g) foi determinada através de uma curva padrão de glicose.

O conteúdo de açúcar redutor foi determinado para o sobrenadante, em triplicata, através do método ácido dinitro-salicílico (DNS) (MILLER, 1959). Em um tubo de ensaio, 1 mL de sobrenadante foi adicionada 1 mL da solução do reagente DNS. A mistura foi aquecida por 5 min em banho maria modelo MA127 (Marconi, Piracicaba, Brasil) e, a seguir, resfriadas em um banho de gelo. Depois foi adicionada água destilada até completar 10 mL e agitado em

um vortex modelo V1 plus (BOECO, Hamburgo, Alemanha) por 2 min. A absorbância foi medida em um espectrofotômetro modelo SP-22 (Biospectro, Curitiba, Brazil) a 540 nm. Finalmente, o conteúdo de açúcar redutor (S_R , mg/g) foi determinado usando uma curva padrão de glicose.

3.5.4. Análise de microscopia das amostras pré-tratadas com ultrassom de potência

Amostras de pedúnculo em pó e biomassa pré-tratada com ultrassom de potência foram avaliadas usando um microscópio eletrônico de varredura (SEM) modelo XL30-FEG (Philips, Amsterdam, Holanda) operando a 5 kV (PARVULESCU et al., 2010). As amostras de biomassa pré-tratadas e secas (por liofilização) foram obtidas das concentrações de biomassa de 0,04, 0,08 e 0,12 g/mL, submetidas aos níveis de potência de ultrassom de 300, 900 e 1500 W por 60 min a pH de 5. Pedúnculo em pó sem pré-tratamento com ultrassom foi usado como padrão. As amostras foram montadas sobre uma fita de carvão e impregnadas com uma camada de ouro. A análise da estrutura de cada amostra foi realizada usando espectrometria de energia dispersiva e densidade de deslocamento como resolução microscópica.

3.6. Abordagens matemáticas e estatísticas

Nesta pesquisa, todas as abordagens matemáticas e estatísticas empregadas no desenvolvimento dos melhores modelos foram realizadas através das funções do programa Matlab® R2011b (The Mathworks Inc., Natick, MA, USA).

Para as análises de regressão usando modelos pré-estabelecidos foram usadas as funções “nlinfit” e “nlparci” considerando a alternativa “robust” de análise. A função nlinfit utiliza o algoritmo Gauss-Newton com modificações de Levenberg-Marquardt para mensurar iterativamente dos valores da resposta e recalculando o ajuste com base nos mínimos quadrados para um modelo não linear, enquanto a função nlparci estima os intervalos de confiança dos parâmetros do ajuste ($\alpha = 95\%$).

Quando não foram usados modelos pré-estabelecidos, sejam teóricos ou empíricos, foi usado o método “stepwise regression”, nome em inglês, através da função “stepwisefit”, usando a melhor combinação dos fatores com base na adição ou exclusão de termos para estabelecer um modelo, sendo avaliados a partir de um teste de significância ($p < 0,05$) (CEVIK, 2007). Assim, o modelo estabelecido pelo método “stepwise regression”

compreende o conjunto de indicadores que têm um importante efeito sobre as variáveis dependentes e que melhor explica a resposta, de acordo com as interações que devem ser consideradas (CHEN et al., 2013; GOODENOUGH; HART; STAFFORD, 2012). Tanto a função *nlinfit* como a função *stepwisefit* foram usadas para a modelagem das propriedades calor específico e densidade, assim como também no estudo dos campos acústicos.

Para os estudos de hidrólise com ultrassom de potência, foram utilizadas três abordagens estatísticas, baseadas no desenho experimental: superfície de resposta (RSM), *stepwise regression* e redes neurais artificiais (ANN). Isso permitiu o efeito dos quatro fatores (concentração de biomassa (x , mg/mL), pH, potência nominal de ultrassom (U , W) e tempo de sonicação (t , min)) sobre as respostas S_T e S_R .

A metodologia de superfície de resposta (RSM) foi aplicada para determinar a influência dos fatores sobre a produção de S_T e S_R através de uma análise de regressão múltipla, considerando termos lineares, quadráticos e a interação destes. Para isto, foi usada a função “*rftool*” do Toolbox de modelagem por superfície de respostas. Além disso, foi realizada uma análise de variância para determinar a significância dos termos ($p < 0,05$) empregando a função “*anovan*” de regressão multiple.

Redes neurais artificiais (ANN) foram usadas para descrever o comportamento das respostas S_T e S_R em função dos fatores, através do desenvolvimento de um modelo não linear único. Para esta abordagem, foram consideradas as arquiteturas *feed-forward* e *cascade-forward* com uma camada oculta. As funções de treinamento (*gradiente descendente com momento* e *taxa de aprendizagem adaptativa* (*traingdx*), *gradiente conjugado escalonado* (*trainscg*), *um passo secante* (*trainoss*)) e, as funções de transferência (*tangente-hiperbólica* (*tansig*), *log-sigmóide* (*logsig*) e *função competitiva softmax* (*softmax*)) foram avaliadas para cada arquitetura de rede neural. O número de neurônios da camada oculta variou de seis a nove para cada ANN.

Uma vez estabelecidos os modelos para todos os ensaios experimentais, análises estatísticas foram realizadas empregando as funções “*regress*”, “*regstats*” e “*lillietest*”. As funções “*regress*” e “*regstats*” foram empregadas para estimar os parâmetros na regressão e realizar um diagnóstico estatístico para os modelos, enquanto que a função “*lillietest*” foi usada para determinar, através do teste de Lilliefors se os resíduos seguiram uma distribuição normal.

O coeficiente de determinação (R^2) (Equação. 3.7.), o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) (Equação 3.8), o erro médio relativo (*MRE*) (Equação 3.9) e o erro médio

quadrático (*mse*) (Equação 3.10) foram usados para avaliar a eficiência dos procedimentos matemáticos. O R^2 determina a eficiência dos modelos propostos frente à variação dos dados. Já o parâmetro estatístico R^2_{adj} , conhecido como a variação explicada, ajusta o coeficiente de determinação baseado no número de parâmetros do modelo, sendo um critério que define o sucesso do modelo ao mesmo tempo em que avalia a variação dos dados experimentais. Tem importante utilidade quando se compara modelos com um número diferente de coeficientes embutidos. O parâmetro estatístico *MRE* é um critério que avalia a precisão das estimativas. Um modelo com uma *MRE* menor ao 10% é considerado como um modelo com boa precisão (CASTELL-PALOU et al., 2012), enquanto que um modelo com um *MRE* entre 10% e 15% pode ser considerado aceitável (SABLANI; BAIK; MARCOTTE, 2002). Finalmente, o parâmetro estatístico *mse* estima a precisão da rede neural artificial, avaliando a qualidade do estimador ou conjunto de previsões dos termos envolvidos na ANN.

$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^n (y_k^* - \bar{y})^2}{\sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad (3.7)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \frac{n-1}{n-m} \quad (3.8)$$

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{k=1}^n \frac{|y_k - y_k^*|}{y_k^*} \quad (3.9)$$

$$mse = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (y_k^* - y_k)^2 \quad (3.10)$$

Nas Equações (3.7) – (3.10), y representa os valores experimentais, y^* representa os valores calculados, $\bar{y}$ é a média dos valores experimentais, n é o número de valores experimentais, m é o número de parâmetros do modelo.

4. Resultados e Discussão

4.1. Análise química do pedúnculo de banana nanica em pó

O uso de matérias primas provenientes da agricultura vem sendo aplicado em todos os cenários, porém diferenças ocorrem durante o processamento destes. No caso dos resíduos da bananeira sobre a forma do pedúnculo, a biodisponibilidade na natureza é elevada devido à grande produção deste fruto em todo o mundo, ao redor de 1,15 Mt (FAOSTAT, 2011). Portanto, foi determinada a composição química do pedúnculo visando sua aplicação como matéria prima e biomassa de referência para a produção de biocombustíveis de segunda geração, onde os resultados podem ser vistos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Análise química do pedúnculo de banana nanica.

Composição química	Resultados***
Umidade (% b.u.)	92,8 ± 0,5
Matéria seca (% b.u.)	7,2 ± 0,5
Celulose* (p/p, b.s.)	33,2 ± 0,2
Hemicelulose* (p/p, b.s.)	8,4 ± 0,1
Lignina* (p/p, b.s.)	18,2 ± 0,5
Açúcares** (g/L)	76,1 ± 0,8

* Determinada em base da matéria seca.

** Determinada através das soluções dos conteúdos de FDN e FDA.

*** Média e desvio padrão da triplicata.

A Tabela 4.1 mostra que o maior componente do pedúnculo como biomassa foi a celulose sendo o 33,2 % (p/p, b.s.), seguido da lignina com o 18,2 % (p/p, b.s.) e da hemicelulose com o 8,4 % (p/p, b.s.). Os resultados obtidos foram similares aos encontrados por Velásquez-Arredondo et al. (2010) para o mesmo material. Langan et al. (2011) mostraram que a celulose é gerada na membrana plasmática como um material fibroso cristalino consistindo de polímeros de monômeros de glicose (ligações 1-4 de β -D glicose). O estado de cristalinidade das fibras na biomassa celulósica indica a capacidade de hidrólise do material, sendo esse o principal foco de estudos nas indústrias de etanol de segunda geração. Portanto, a direta relação entre a cristalinidade com a viabilidade do processo de hidrólise (perturbação/fragmentação) foi relatada, devido ao fato da produção de açúcar ser

proporcional aos elevados níveis de digestão em qualquer pré-tratamento (ARANTES; SADDLER, 2011).

O conteúdo de lignina no pedúnculo foi relativamente baixo e, de acordo com Masarin et al. (2011) a presença deste material na biomassa pode ser considerada indesejável para uso na produção de etanol. A lignina é um complexo polímero ramificado biosintetizado pela polimerização radical de três precursores monolignol fenolpropanodiol que diferem no grau de metoxilação de seus anéis aromáticos. Sob condições não fisiológicas, tais como valores de pH muito ácidos e temperaturas elevadas, as ligações éter na lignina e entre a lignina e a hemicelulose, podem ser clivadas. A lignina também mostra uma temperatura de transição vítrea que varia entre 100 e 160 °C na biomassa, dependendo da composição química do monolignol e a fonte de biomassa (ARORA et al., 2010; EL HAGE et al., 2010). Sob condições de pré-tratamento leves de lignina, a extração deste componente é desprezada, e o processo prossegue para o passo subsequente, a extração do açúcar a partir do material celulósico (RAKOTOARIVONINA et al., 2012). No caso particular da produção de etanol de segunda geração o rendimento total de açúcares redutores é também um assunto de interesse. O terceiro componente em grandeza no pedúnculo foi a hemicelulose. A hemicelulose é constituída por polisacarídeos ramificados tais como xilanos como cadeia principal, formado por monômeros de açúcar de pentose (ligações β -1,4 D-xilopirranose) e ligações α -1,2 4-O monômeros de ácido metilglucorônico. A hemicelulose forma ligações covalentes com a lignina, sendo mais comum a ligação éter do grupo hidroxilo na posição α de uma lignina com o grupo hidroxilo alcoólico de um monômero de açúcar de hemicelulose, sendo estes compostos não desejados na indústria de etanol (LANGAN et al., 2011). No entanto, o baixo teor presente no pedúnculo, neste caso, não afetaria significativamente a produção de etanol se os processos de extração e pré-tratamento fossem realizados em condições estritamente controladas (DIAS et al., 2011).

O teor de açúcar obtido a partir da hidrólise da celulose e da hemicelulose presentes no pedúnculo foi de 76,1 g/L, mostrando uma alta capacidade para obter etanol durante o processo de fermentação. Embora o pedúnculo tenha-se apresentado como uma biomassa potencial, este só contribui com uma pequena proporção na produção de energia. No entanto, em cenários puros de segunda geração, o etanol não representa a principal contribuição. Os biocombustíveis sólidos representam uma percentagem igual ou maior à produção de energia, o que demonstra a importância da inclusão do pedúnculo como um co-material para aumentar a produção de etanol de primeira geração (BENTSEN; THORSEN; FELBY, 2009).

4.2. Resultados experimentais do calor específico e análise estatística

A maioria das operações de transformação de biocombustíveis envolve a transferência de calor a partir do material e/ou a conversão da energia mecânica em calor, o que resulta no aumento ou diminuição das variações de temperatura e/ou de fase. Técnicas termo-analíticas tais como a calorimetria diferencial analítica (DSC) fornece essa informação de uma forma simples. A técnica DSC é baseada em medições da mudança de energia na unidade de amostragem em um ciclo de calor predeterminado (COLLAZO et al., 2012). No presente estudo, o calor específico (c_p , kJ/kg °C) das soluções aquosas de pedúnculo em pó foi determinado como uma função da temperatura, pH e concentração de biomassa pela técnica DSC. Os resultados experimentais do c_p são mostrados na Tabela 4.2, onde os dados representam a média e desvio padrão dos valores determinados em triplicata.

Poucos estudos foram publicados sobre medidas de DSC na avaliação experimental de soluções aquosas para a indústria de bioetanol (COLLAZO et al., 2012; LIESEBACH; LIM; RADES, 2004; PICOU; BOLDOR, 2012; WALISZEWSKI et al., 2005), ou na preparação das amostras para a realização desta análise (PAZÓ et al., 2010a). O elevado poder de absorção do pedúnculo em pó, além dos diferentes níveis de pH, concentrações de biomassa e o pequeno tamanho de partícula da amostra utilizada nas experiências DSC, torna o método muito difícil para determinar com precisão esta propriedade. Assim, para determinar as características da biomassa com um nível de incerteza aceitável claramente definido, foi detalhada uma metodologia de preparação passo a passo da amostra (Item 3.3.2.1), a fim de se obter um cálculo preciso do valor de c_p . Um método de amostragem deve geralmente ser capaz de conseguir uma amostra representativa de tal forma que não seja afetada pelos problemas acima mencionados (PAZÓ et al., 2010b).

Tabela 4.2. Calor específico das soluções aquosas de pedúnculo em pó*.

Biomassa (g/mL)	T (°C)	c_p (kJ/kg °C)				
		pH = 3	pH = 4	pH = 5	pH = 6	pH = 7
0,00	1	4,163 ± 0,002	4,174 ± 0,002	4,174 ± 0,003	4,172 ± 0,012	4,171 ± 0,002
	10	4,163 ± 0,005	4,174 ± 0,001	4,172 ± 0,003	4,172 ± 0,012	4,172 ± 0,008
	20	4,165 ± 0,001	4,174 ± 0,003	4,175 ± 0,002	4,173 ± 0,012	4,172 ± 0,002
	30	4,165 ± 0,003	4,173 ± 0,001	4,176 ± 0,003	4,176 ± 0,007	4,175 ± 0,001
	40	4,169 ± 0,003	4,178 ± 0,001	4,179 ± 0,002	4,178 ± 0,001	4,177 ± 0,002
	50	4,174 ± 0,001	4,182 ± 0,006	4,183 ± 0,002	4,181 ± 0,012	4,183 ± 0,009
	60	4,178 ± 0,003	4,187 ± 0,011	4,189 ± 0,002	4,188 ± 0,004	4,188 ± 0,009
0,04	0	4,001 ± 0,007	4,011 ± 0,013	4,012 ± 0,006	3,997 ± 0,015	4,011 ± 0,017
	10	3,993 ± 0,013	4,010 ± 0,003	4,012 ± 0,011	3,996 ± 0,011	4,001 ± 0,011
	20	3,999 ± 0,003	4,012 ± 0,009	4,011 ± 0,005	3,997 ± 0,011	4,012 ± 0,023
	30	4,000 ± 0,007	4,012 ± 0,013	4,007 ± 0,005	4,004 ± 0,005	4,012 ± 0,013
	40	4,006 ± 0,003	4,014 ± 0,008	4,016 ± 0,007	4,015 ± 0,014	4,016 ± 0,021
	50	4,009 ± 0,009	4,025 ± 0,007	4,019 ± 0,007	4,005 ± 0,011	4,009 ± 0,008
	60	4,016 ± 0,007	4,010 ± 0,008	4,026 ± 0,006	4,017 ± 0,007	4,013 ± 0,008
0,06	0	3,901 ± 0,011	3,926 ± 0,007	3,914 ± 0,001	3,927 ± 0,006	3,937 ± 0,006
	10	3,919 ± 0,001	3,934 ± 0,012	3,925 ± 0,002	3,920 ± 0,021	3,917 ± 0,003
	20	3,915 ± 0,012	3,926 ± 0,004	3,938 ± 0,009	3,934 ± 0,013	3,928 ± 0,007
	30	3,920 ± 0,002	3,921 ± 0,012	3,904 ± 0,003	3,937 ± 0,012	3,931 ± 0,007
	40	3,921 ± 0,004	3,917 ± 0,004	3,931 ± 0,005	3,936 ± 0,021	3,923 ± 0,009
	50	3,928 ± 0,002	3,922 ± 0,012	3,935 ± 0,011	3,940 ± 0,011	3,928 ± 0,006
	60	3,939 ± 0,005	3,938 ± 0,004	3,940 ± 0,012	3,943 ± 0,011	3,936 ± 0,005
0,08	0	3,833 ± 0,007	3,850 ± 0,008	3,851 ± 0,028	3,844 ± 0,004	3,839 ± 0,009
	10	3,824 ± 0,019	3,848 ± 0,003	3,843 ± 0,009	3,842 ± 0,008	3,838 ± 0,003
	20	3,832 ± 0,008	3,830 ± 0,013	3,845 ± 0,008	3,844 ± 0,008	3,846 ± 0,001
	30	3,841 ± 0,006	3,845 ± 0,001	3,843 ± 0,011	3,844 ± 0,003	3,832 ± 0,008
	40	3,828 ± 0,018	3,840 ± 0,008	3,853 ± 0,002	3,845 ± 0,001	3,856 ± 0,000
	50	3,828 ± 0,005	3,854 ± 0,007	3,836 ± 0,005	3,852 ± 0,006	3,852 ± 0,001
	60	3,851 ± 0,003	3,861 ± 0,011	3,841 ± 0,004	3,859 ± 0,012	3,865 ± 0,002
0,10	0	3,751 ± 0,006	3,761 ± 0,012	3,762 ± 0,006	3,747 ± 0,014	3,761 ± 0,016
	10	3,743 ± 0,012	3,759 ± 0,003	3,761 ± 0,010	3,747 ± 0,010	3,751 ± 0,010
	20	3,748 ± 0,003	3,762 ± 0,008	3,761 ± 0,005	3,747 ± 0,010	3,761 ± 0,022
	30	3,749 ± 0,007	3,761 ± 0,012	3,756 ± 0,005	3,754 ± 0,005	3,761 ± 0,012
	40	3,756 ± 0,003	3,763 ± 0,008	3,766 ± 0,007	3,764 ± 0,013	3,765 ± 0,019
	50	3,757 ± 0,008	3,773 ± 0,007	3,768 ± 0,007	3,755 ± 0,011	3,758 ± 0,007
	60	3,764 ± 0,007	3,760 ± 0,007	3,774 ± 0,006	3,766 ± 0,007	3,763 ± 0,008

* Média e desvio padrão da triplicata.

O c_p foi determinado na faixa de temperatura de 0 – 60 °C, valores de pH entre 3 – 7 e concentrações de biomassa entre 0,00 – 0,10 g/mL (Tabela 4.2). Para a concentração de biomassa de 0,00 g/mL, a temperatura mínima determinada foi de 1 °C, a fim de evitar o congelamento da amostra. Esta faixa de temperatura relativamente baixa foi empregada no estudo para o produto liquefeito, próxima aos processos de pré-tratamento na indústria (BRIONES et al., 2013). Estas temperaturas podem ser aplicadas na simulação de pré-

tratamentos físicos e elétricos, como são o ultrassom de potência (RAGAINI et al., 2012) e os pulsos elétricos (KUMAR et al., 2011), uma vez que devem sua aplicação a sistemas de refrigeração para evitar a formação de “COVs” na biomassa aquosa. A concentração de biomassa foi determinada de acordo com a capacidade de suspensão do pedúnculo em pó, a fim de se obter um material com um comportamento reológico de fluido, facilitando o manuseio nos processos de pré-tratamento e de produção. No intervalo de pH estudado a utilização de concentrações ligeiramente ácidas mantém o grau de cristalinidade da celulose, permitindo assim uma melhor hidrólise enzimática, bem como uma possível aplicação de pré-tratamento combinado. Assim, a degradação da celulose é um dos processos mais importantes do ciclo do carbono, normalmente envolvendo a ação combinada de várias enzimas que atuam sinergicamente (COLUSSI et al., 2012; RAKOTOARIVONINA et al., 2012; VON SCHENCK; BERGLIN; UUSITALO, 2013).

Por outro lado, a modelagem dos resultados experimentais do c_p das soluções aquosas de pedúnculo em pó foi realizada empregando o método stepwise regression, obtendo-se correlações lineares com a concentração de biomassa e pH e, quadráticas com a temperatura e pH. Os resultados do valor dos coeficientes dos termos e sua validação estatística são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Resultados da modelagem pelo método stepwise regression para o c_p .

Coeficiente	Valor	p ($< 0,05$)	R^2_{adj}	MRE (%)
<i>Intercepção</i>	4,131	---		
<i>x</i>	-4,161	$5,351 \times 10^{-234}$		
<i>pH</i>	$1,552 \times 10^{-2}$	$1,858 \times 10^{-7}$	0,998	0,121
<i>T²</i>	$3,745 \times 10^{-6}$	$2,010 \times 10^{-18}$		
<i>pH²</i>	$-1,394 \times 10^{-3}$	$2,054 \times 10^{-6}$		
--- Não aplica, p probabilidade do fator F ($\alpha = 95\%$).				

Para o c_p , todos os coeficientes selecionados foram estatisticamente significativos ao nível de confiança de 95 %, sendo que o efeito da concentração de biomassa (x , g/mL) é maior do que a temperatura (T , °C) e pH, e o efeito do pH foi menor que a concentração de biomassa (x , g/mL) e a temperatura (T , °C).

A concordância entre os valores experimentais e calculados do c_p foi boa, como pode ser visto na análise dos resíduos e na distribuição Gaussiana dos valores médios, Figura 4.1.

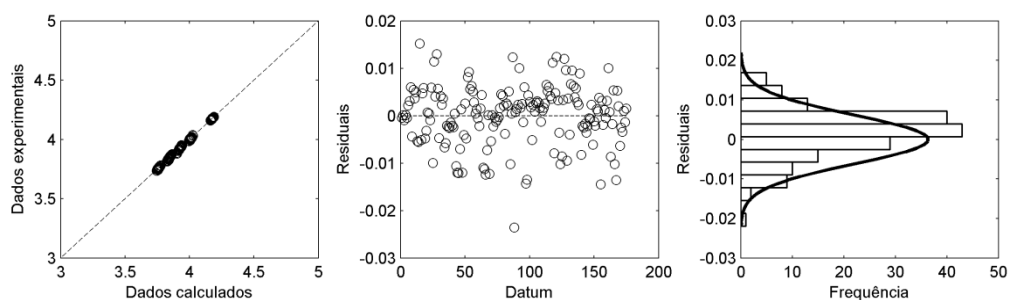


Figura 4.1. Análise de residuais dos valores experimentais e calculados do c_p .

A Figura 4.2 mostra os valores experimentais do c_p como uma função da temperatura e da concentração de biomassa. Como é observado nesta figura, a dependência da propriedade com a concentração de biomassa e temperatura é linear dentro do intervalo de dados experimentais. Desta forma, o c_p pode ser incorporado na equação de equilíbrio de energia como uma função das múltiplas variáveis estudadas, a fim de prever os perfis de temperatura com maior exatidão (COLLAZO et al., 2012; REINHARD; DREFAHL, 1999).

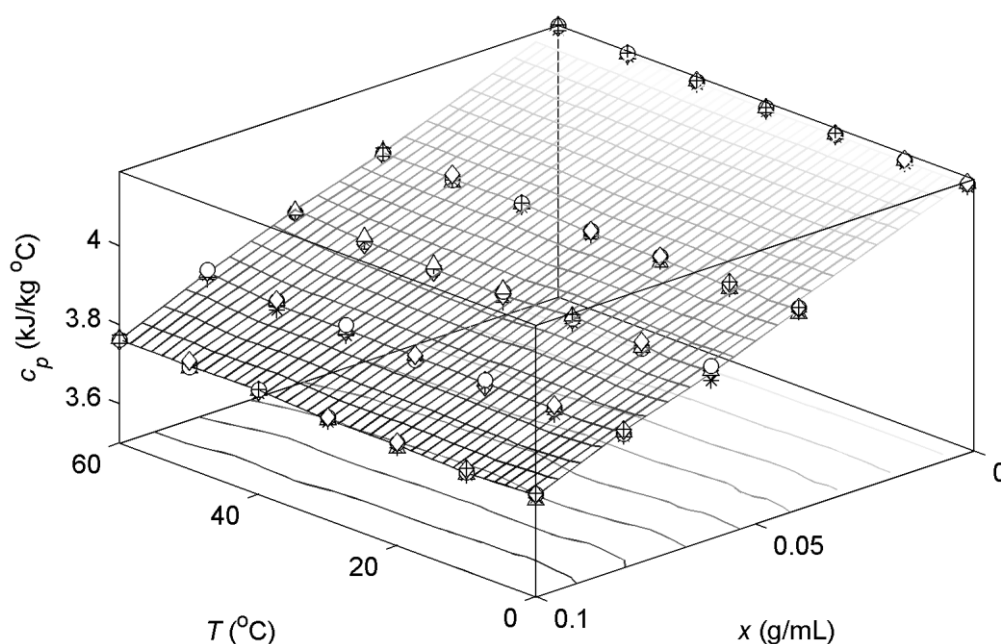


Figura 4.2. Valores experimentais (pH = 3 (*), pH = 4 (◇), pH = 5 (+), pH = 6 (Δ), pH = 7 (○)) e calculados (□) do calor específico, em função da temperatura e concentração de biomassa.

4.3. Resultados experimentais da densidade e análise estatística

A densidade (ρ , kg/m³) das soluções aquosas de pedúnculo em pó foi determinada pelo método gravimétrico na faixa de concentração de biomassa de 0,00 – 0,10 g/mL, temperatura de 0 – 60 °C e pH entre 3 – 7. Os resultados da média da triplicata de ρ , assim como seu correspondente desvio padrão são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Densidade das soluções aquosas de pedúnculo em pó*.

Biomassa (g/mL)	T (°C)	ρ (kg/m ³)				
		pH = 3	pH = 4	pH = 5	pH = 6	pH = 7
0,00	1	998,1 ± 1,4	997,9 ± 0,8	996,6 ± 0,6	994,8 ± 4,1	993,4 ± 0,8
	10	998,5 ± 1,8	997,7 ± 0,7	994,3 ± 2,1	994,4 ± 4,1	994,2 ± 3,4
	20	998,1 ± 0,9	995,7 ± 1,0	995,4 ± 1,2	993,1 ± 4,0	992,0 ± 0,8
	30	994,5 ± 1,9	991,3 ± 0,6	993,7 ± 1,6	993,6 ± 2,3	991,6 ± 0,2
	40	993,6 ± 0,9	990,6 ± 0,6	990,3 ± 0,6	989,0 ± 0,2	988,5 ± 0,7
	50	991,1 ± 0,6	987,0 ± 1,7	987,1 ± 1,6	985,3 ± 4,0	986,8 ± 3,1
	60	986,0 ± 1,0	982,9 ± 3,4	984,7 ± 0,7	983,0 ± 0,9	982,7 ± 3,1
0,04	0	1015,5 ± 4,4	1013,8 ± 8,2	1013,7 ± 1,6	1007,8 ± 9,2	1013,3 ± 1,8
	10	1012,2 ± 8,3	1012,9 ± 2,3	1013,3 ± 6,5	1007,4 ± 6,5	1009,1 ± 6,6
	20	1012,9 ± 2,4	1012,5 ± 5,3	1011,7 ± 3,7	1006,3 ± 6,4	1011,7 ± 6,5
	30	1010,6 ± 4,8	1009,7 ± 1,4	1007,3 ± 7,0	1006,4 ± 3,6	1009,2 ± 1,0
	40	1009,4 ± 1,8	1007,1 ± 1,1	1007,3 ± 1,2	1006,6 ± 2,6	1007,2 ± 6,3
	50	1005,4 ± 6,1	1006,1 ± 4,8	1003,6 ± 4,6	998,4 ± 6,6	999,6 ± 5,2
	60	1002,2 ± 2,3	995,0 ± 5,0	1000,0 ± 3,9	996,9 ± 1,7	995,5 ± 5,3
0,06	0	1017,0 ± 6,6	1020,9 ± 0,2	1015,9 ± 6,0	1020,7 ± 6,9	1024,5 ± 1,5
	10	1023,4 ± 1,8	1023,7 ± 7,5	1019,9 ± 3,7	1017,6 ± 11,7	1016,7 ± 1,6
	20	1020,6 ± 0,2	1019,3 ± 7,3	1023,1 ± 5,0	1021,8 ± 0,2	1019,2 ± 3,0
	30	1019,7 ± 1,3	1014,8 ± 0,1	1008,0 ± 0,8	1020,4 ± 6,9	1018,0 ± 4,2
	40	1016,4 ± 1,5	1009,7 ± 1,7	1014,4 ± 2,9	1016,1 ± 13,0	1011,3 ± 13,2
	50	1014,3 ± 1,3	1006,7 ± 1,0	1010,9 ± 6,5	1012,8 ± 0,6	1008,3 ± 7,6
	60	1012,5 ± 2,1	1006,9 ± 7,3	1006,9 ± 8,1	1007,9 ± 0,3	1005,6 ± 7,7
0,08	0	1030,9 ± 4,0	1031,6 ± 4,7	1031,5 ± 7,8	1028,8 ± 2,4	1026,7 ± 9,9
	10	1027,0 ± 6,3	1030,8 ± 1,4	1028,3 ± 6,0	1027,8 ± 6,0	1026,4 ± 2,1
	20	1028,7 ± 9,6	1022,0 ± 6,9	1027,4 ± 4,8	1027,2 ± 1,6	1027,8 ± 0,2
	30	1029,5 ± 3,0	1025,5 ± 0,7	1024,1 ± 12,6	1024,7 ± 2,3	1019,9 ± 1,8
	40	1020,8 ± 15,4	1020,0 ± 5,4	1024,3 ± 1,8	1021,3 ± 0,8	1025,6 ± 0,2
	50	1015,9 ± 3,5	1020,5 ± 5,0	1013,0 ± 5,9	1019,2 ± 6,4	1019,3 ± 0,9
	60	1018,6 ± 2,0	1017,4 ± 9,8	1008,9 ± 3,5	1015,7 ± 8,4	1018,1 ± 2,0
0,10	0	1039,3 ± 4,5	1037,7 ± 8,5	1037,5 ± 1,6	1031,4 ± 9,5	1037,1 ± 1,9
	10	1035,9 ± 8,5	1036,6 ± 2,3	1037,0 ± 6,6	1031,0 ± 6,6	1032,7 ± 6,7
	20	1036,6 ± 2,4	1036,2 ± 5,4	1035,3 ± 3,8	1029,8 ± 6,6	1035,4 ± 6,7
	30	1034,2 ± 4,9	1033,3 ± 1,4	1030,8 ± 7,1	1029,9 ± 3,7	1032,8 ± 1,0
	40	1033,1 ± 1,8	1030,6 ± 1,1	1030,9 ± 1,2	1030,2 ± 2,6	1030,8 ± 6,4
	50	1029,0 ± 6,3	1029,7 ± 4,9	1027,1 ± 4,7	1021,9 ± 6,7	1023,0 ± 5,3
	60	1025,8 ± 2,4	1018,4 ± 5,1	1023,5 ± 4,0	1020,3 ± 1,8	1018,9 ± 5,4

* Média e desvio padrão da triplicata.

Os resultados da Tabela 4.4 mostram que ρ incrementa quando a concentração de biomassa aumenta e, para cada nível de concentração de biomassa, ρ diminui quando a temperatura aumenta. A relação entre a densidade e a concentração de soluções foi documentada por Reinhard and Drefahl (1999), onde mostraram que compostos orgânicos mudaram sua densidade quando foi aumentada sua concentração. Esta relação pode se adotada para as suspensões de pedúnculo em pó em meio aquoso, devido ao incremento da fração da matéria seca que faz com que a densidade aumente. Por outro lado, o efeito da temperatura sobre a densidade foi relatado por Korosi and Kovats (1981) para 83 líquidos orgânicos, incluindo os coeficientes de expansão térmica à temperatura de estudo. Esses resultados mostraram que em compostos com alto peso molecular, a densidade pode variar entre $1,0 \times 10^3$ a $0,6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ nas temperaturas entre 20 – 80 °C.

Na modelagem dos resultados experimentais de ρ foram obtidas correlações lineares com a concentração de biomassa e pH e o produtos destes, além de correlações quadráticas com a temperatura e pH e o produtos do pH com a concentração de biomassa (linear). Os resultados do valor dos coeficientes dos termos e sua validação estatística para a densidade são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Resultados da modelagem pelo método stepwise regression para ρ .

Coefficiente	Valor	$p (< 0,05)$	R^2_{adj}	MRE (%)
Intercepto	1001,2	---		
x	465,7	$2,679 \times 10^{-22}$		
pH	-0,929	$1,363 \times 10^{-4}$		
T^2	$-3,774 \times 10^{-3}$	$1,787 \times 10^{-62}$	0,977	0,174
$x \cdot pH$	-34,364	0,037		
$pH^2 \cdot x$	3,759	0,020		

--- Não aplica, p probabilidade do fator F ($\alpha = 95 \%$).

Para ρ , todos os coeficientes selecionados foram estatisticamente significativos ao nível de confiança de 95 %, onde a ordem de importância dos fatores foi temperatura (T , °C) > concentração de biomassa (x , g/mL) > pH. A concordância entre os valores experimentais e calculados de ρ foi aceitável, como pode ser visto na análise dos resíduos e a distribuição Gaussiana dos valores médios, Figura 4.3.

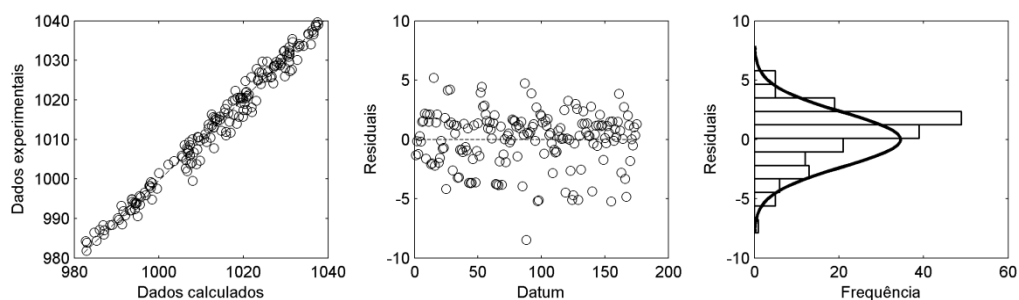


Figura 4.3. Análise de residuais dos valores experimentais e calculados da ρ .

Figura 4.4 mostra a dependência de ρ com a temperatura e a concentração de biomassa, sendo que o efeito do pH foi menor igual que para o c_p .

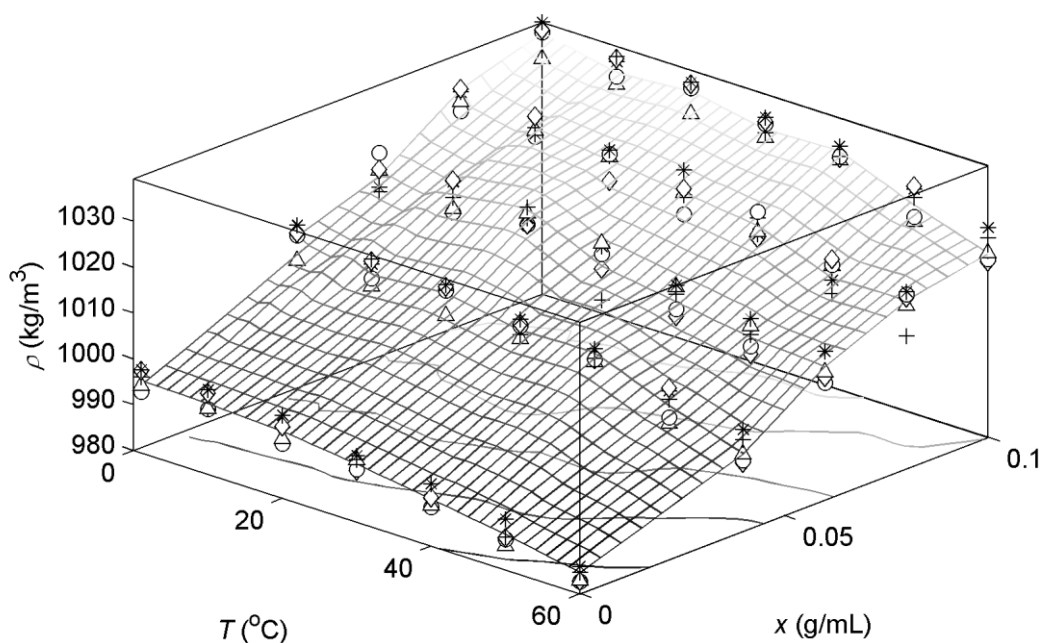
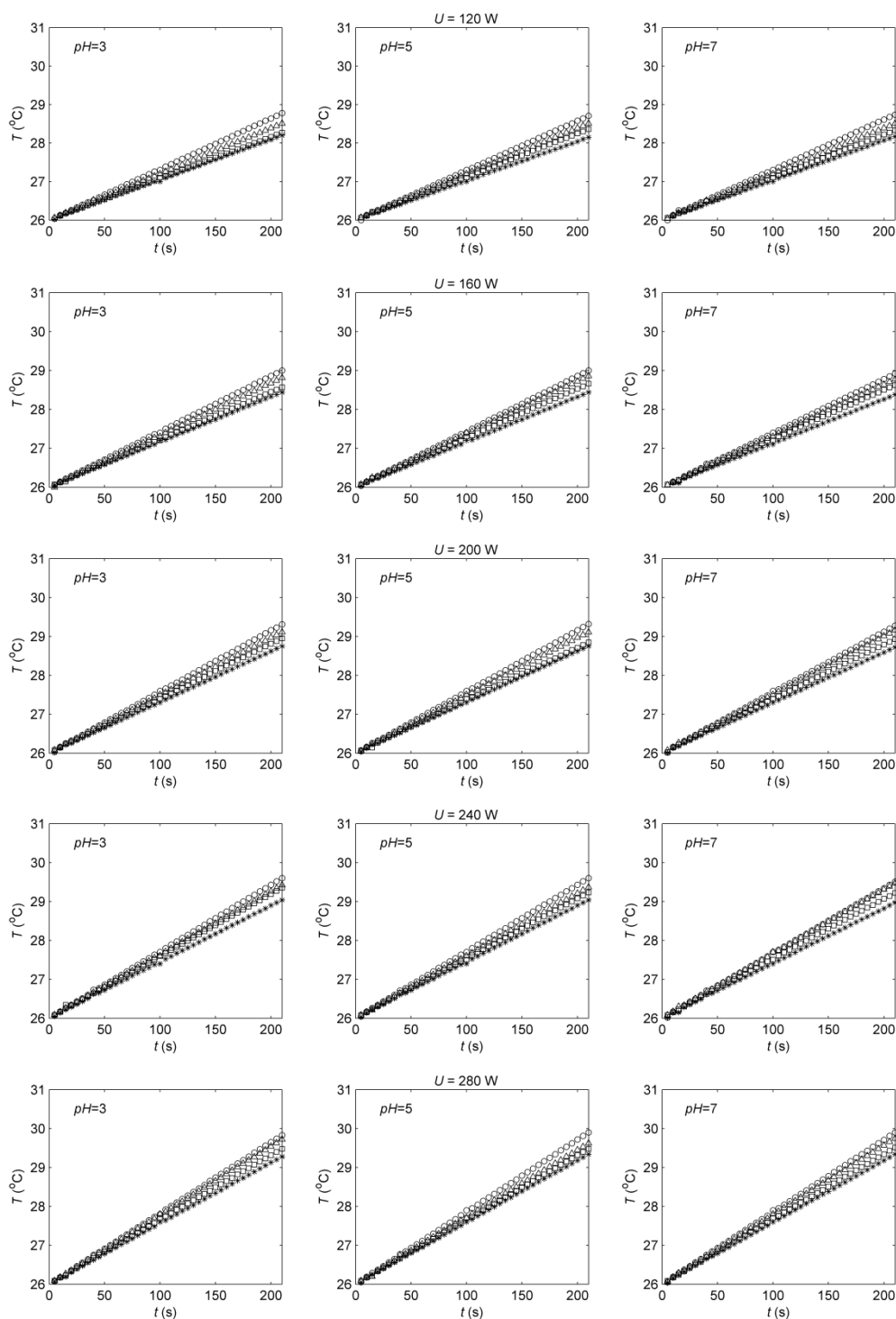


Figura 4.4. Valores experimentais (pH = 3 (*), pH = 4 (◇), pH = 5 (+), pH = 6 (Δ), pH = 7 (○)) e calculados (□) da densidade em função da temperatura e concentração de biomassa.

4.4. Estudo dos campos acústicos para as soluções aquosas de pedúnculo em pó

Foram determinados os campos acústicos nas diferentes soluções aquosas de pedúnculo em pó para as potências nominais de 120, 160, 200, 240, 280 e 320 W em uma posição fixa no sistema. Para isto, foi considerado que toda a energia aplicada ao sistema foi convertida em calor. Assim, o incremento da temperatura no sistema pode ser mensurado com uma precisão alta na posição do termopar. Quando a energia ultrassônica aplicada é alta, o

incremento da temperatura é rápido. Desta forma, para uma melhor exatidão na determinação foi proposto que o incremento da temperatura seja medido em períodos curtos de tempo (TOMA et al., 2011). Para este estudo, todas as amostras foram submetidas a sonicação durante 210 s. Os resultados experimentais do incremento da temperatura para as diferentes potências nominais aplicadas nas diferentes soluções aquosas de pedúnculo em pó, são mostradas na Figura 4.5.



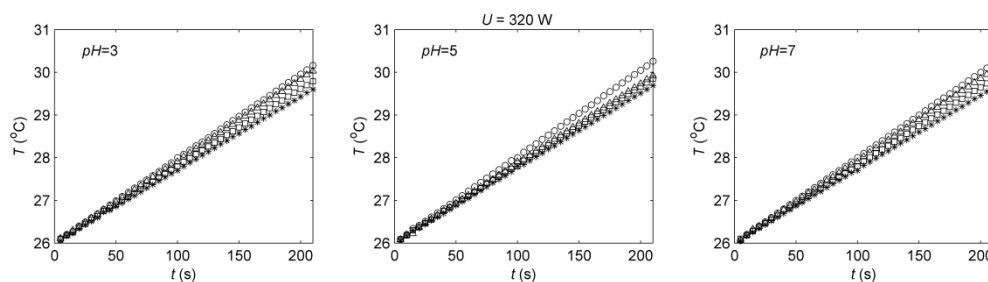


Figura 4.5. Incremento da temperatura das soluções aquosas de pedúnculo em pó para as potências nominais de 120 – 320 W, concentrações de biomassa de 0.040 (○), 0.060 (Δ), 0.080 (□) e 0.100 (*) g/mL e níveis de pH de 3, 5, e 7.

De forma geral, a Figura 4.5 mostra uma linearidade da temperatura com o tempo, sendo que para cada nível de pH, a concentração de biomassa mais diluída (0,04 g/mL) apresenta um maior incremento da temperatura comparado à concentração mais concentrada (0,10 g/mL) e, para um mesmo nível de pH e concentração de biomassa, observa-se um incremento ainda maior na temperatura quando a potência de ultrassom aumenta. Por tanto, é visto que a potência tem um efeito maior sobre a temperatura do que a concentração de biomassa. Com o pH não foi observada uma grande influência, sendo que o valor da temperatura se manteve similar em todos seus níveis.

Uma vez obtidos os valores experimentais da Temperatura vs. Tempo para cada nível de potência nominal de ultrassom, concentração de biomassa e pH, se determina o coeficiente angular através da regressão dos parâmetros da Equação 4.1.

$$T = \frac{dT}{dt}t + c \quad (4.1)$$

onde dT/dt é o coeficiente angular ou incremento da taxa de temperatura experimental ($^{\circ}\text{C/s}$) e, c é o intercepto ou a temperatura inicial experimental ($^{\circ}\text{C}$). Os resultados da regressão e da avaliação estatística para todos os níveis experimentais são mostrados na Tabela 4.6.

Os valores calculados de dT/dt variam de $1,036 \times 10^{-2}$ – $2,025 \times 10^{-2}$ na faixa de potências nominais estudadas (120 – 320 W). Além disso, para cada potência nominal e nível de pH, foi observado que a taxa de temperatura diminui com o aumento da concentração de biomassa, sendo estes valores coerentes com os vistos experimentalmente na Figura 4.5. De acordo com Raso et al. (1999), o método calorimétrico pode ser aplicado unicamente sob condições controladas de processo e, para este estudo, os campos acústicos foram determinados em um sistema cilíndrico (diâmetro = 18 cm, altura 20 = cm) usando sempre o

mesmo volume de biomassa ($V_{biomassa}$) $1,8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, assim como o termopar, que foi sempre fixado na mesma posição para todos os ensaios.

Tabela 4.6. Parâmetros da regressão para os valores experimentais de Temperatura vs. Tempo para as diferentes soluções de biomassa, pH de 3 – 7 e potências nominais de 120 – 320 W.

U	Parâmetro	pH = 3				pH = 5				pH = 7			
		x				x				x			
		0,040	0,060	0,080	0,100	0,040	0,060	0,080	0,100	0,040	0,060	0,080	0,100
120	dT/dt ($\times 10^{-2}$)	1,326	1,191	1,083	1,050	1,293	1,192	1,121	1,026	1,308	1,192	1,105	1,036
	c	25,993	26,007	25,997	25,995	25,995	26,005	26,003	25,994	25,997	26,004	26,004	25,998
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	0,016	0,012	0,019	0,017	0,018	0,008	0,015	0,020	0,021	0,012	0,014	0,021
160	dT/dt ($\times 10^{-2}$)	1,431	1,341	1,227	1,163	1,431	1,358	1,262	1,163	1,397	1,323	1,248	1,139
	c	25,997	25,992	25,996	26,000	25,996	26,006	26,006	25,999	25,991	25,997	25,999	25,988
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	0,013	0,021	0,016	0,014	0,015	0,017	0,017	0,015	0,030	0,016	0,013	0,032
200	dT/dt ($\times 10^{-2}$)	1,579	1,481	1,404	1,312	1,580	1,482	1,359	1,312	1,565	1,499	1,394	1,301
	c	25,998	26,004	26,000	25,997	25,999	26,001	25,997	25,999	25,996	26,004	26,001	25,994
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	0,015	0,012	0,014	0,015	0,015	0,012	0,020	0,013	0,020	0,014	0,016	0,016
240	dT/dt ($\times 10^{-2}$)	1,714	1,627	1,587	1,448	1,716	1,608	1,536	1,450	1,677	1,648	1,532	1,418
	c	26,000	26,002	26,009	25,999	25,997	25,994	26,002	25,996	25,993	26,007	26,000	25,991
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	0,014	0,013	0,023	0,018	0,014	0,010	0,015	0,019	0,029	0,020	0,011	0,028
280	dT/dt ($\times 10^{-2}$)	1,828	1,769	1,658	1,566	1,858	1,725	1,659	1,592	1,858	1,784	1,670	1,591
	c	25,995	26,002	26,000	25,996	26,001	25,998	25,998	25,999	25,998	25,999	26,002	25,998
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	0,017	0,013	0,015	0,017	0,018	0,020	0,014	0,015	0,017	0,014	0,014	0,014
320	dT/dt ($\times 10^{-2}$)	1,982	1,918	1,806	1,717	2,025	1,870	1,833	1,756	2,003	1,929	1,822	1,734
	c	25,996	26,002	26,000	25,997	26,002	25,995	26,002	26,002	25,996	25,999	26,005	25,996
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	0,014	0,013	0,013	0,017	0,015	0,019	0,014	0,018	0,008	0,015	0,015	0,015

U é a potência nominal do equipamento ultrassônico UP400S (W), x é a concentração de biomassa (g/mL), dT/dt é o coeficiente angular da regressão ou a taxa de incremento da temperatura experimental ($^{\circ}\text{C/s}$), c é o intercepto da regressão ou a temperatura inicial experimental ($^{\circ}\text{C}$).

Calculada a taxa de incremento da temperatura para todas as condições experimentais, procedeu-se com o cálculo dos campos acústicos na a posição de 1 cm da base da sonda ultrassônica. Primeiro foi determinada a potência absorvida pelo meio através da Equação 3.4, onde a massa m (kg) foi determinada pela relação $m = \rho \cdot V_{biomassa}$, sendo que ρ e c_p foram calculados das correlações estabelecidas nas Tabelas 4.3 e 4.5 e simplificadas nas Equações 4.2 e 4.3 respectivamente.

$$c_p = 4.131 - 4.161x + 15.519 \times 10^{-3} pH + 3.745 \times 10^{-6} T^2 - 13.939 \times 10^{-4} pH^2 \quad (4.2)$$

$$\rho = 1001.2 + 465.7x - 0.929pH - 3.774 \times 10^{-3} T^2 - 34.364x \cdot pH + 3.759x \cdot pH^2 \quad (4.3)$$

Nas Equações 4.2 e 4.3 a temperatura usada nos cálculos foi a última medida experimental, correspondente a $t = 210$ s.

Os resultados da potência real transmitida (P , W) e intensidade (I , W/cm²) nas condições experimentais de potência nominal, concentração de biomassa e pH, são mostradas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Resultados dos campos acústicos na solução aquosa de biomassa.

U	x	P			I		
		$pH=3$	$pH=5$	$pH=7$	$pH=3$	$pH=5$	$pH=7$
120	0,040	96,591	94,174	95,122	37,202	36,272	36,637
	0,060	85,581	85,651	85,594	32,962	32,989	32,967
	0,080	76,803	79,459	78,300	29,581	30,604	30,158
	0,100	73,431	71,691	72,363	28,283	27,612	27,871
160	0,040	104,227	104,249	101,627	40,144	40,152	39,142
	0,060	96,402	97,569	94,980	37,130	37,579	36,582
	0,080	87,002	89,492	88,397	33,509	34,468	34,047
	0,100	81,313	81,289	79,612	31,318	31,309	30,663
200	0,040	115,022	115,066	113,793	44,301	44,318	43,828
	0,060	106,423	106,534	107,629	40,989	41,032	41,454
	0,080	99,531	96,380	98,755	38,335	37,121	38,036
	0,100	91,710	91,654	90,846	35,323	35,301	34,990
240	0,040	124,863	125,023	121,983	48,091	48,153	46,982
	0,060	116,983	115,621	118,354	45,057	44,532	45,585
	0,080	112,548	108,919	108,567	43,348	41,951	41,815
	0,100	101,225	101,348	99,057	38,987	39,035	38,152
280	0,040	133,086	135,306	135,105	51,259	52,114	52,036
	0,060	127,118	123,980	128,046	48,960	47,752	49,317
	0,080	117,515	117,633	118,279	45,262	45,307	45,556
	0,100	109,427	111,265	111,141	42,146	42,854	42,807
320	0,040	144,322	147,458	145,596	55,586	56,794	56,077
	0,060	137,855	134,408	138,417	53,095	51,768	53,312
	0,080	128,022	129,886	129,009	49,308	50,026	49,688
	0,100	120,009	122,682	121,088	46,222	47,251	46,638

P é a potência real transmitida (W), I é a intensidade acústica (W/cm²), U é a potência nominal do equipamento ultrassônico UP400S e x é a concentração de biomassa (g/mL).

Na Tabela 4.7 a potência de ultrassom transmitida (P) e a intensidade acústica (I) na solução aquosa de biomassa diminuem linearmente com o aumento da concentração de biomassa. Além disso, no presente estudo foi observado que a solução de biomassa absorveu

entre 60 – 80 % da potência nominal gerada de 120 W, 49 – 65 % da potência nominal gerada de 160 W, 45 – 58 % da potência nominal gerada de 200 W, 41 – 52 % da potência nominal gerada de 240 W, 38 – 48 % da potencia nominal gerada de 280 W e 37 – 46 % da potência nominal gerada de 320 W pelo equipamento UP400S na distância de 1 cm da sonda, mostrando que para potências nominais altas ocorre uma maior dissipação da energia acústica para este tipo de material. Esta tendência pode ser atribuída ao fato de que, a baixas concentrações de biomassa, a propagação da onda é ampla no sistema e, quando aumenta a concentração de biomassa, a propagação é reduzida pela consistência mais pastosa da biomassa. Resultados semelhantes foram apresentados por Petosic et al. (2011) and Margulis and Margulis (2005).

Com os resultados obtidos na Tabela 4.7, procedeu-se à determinação de uma equação para cada propriedade acústica em função da potência nominal do equipamento, da concentração de biomassa e do pH, através do método stepwise regression. Os resultados dos modelos desenvolvidos para as propriedades acústicas nas soluções aquosas de biomassa (pedúnculo em pó) são mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Resultados dos modelos preditos para as propriedades acústicas de soluções aquosas de biomassa em função dos parâmetros experimentais a 1 cm da posição da sonda.

Propriedade acústica	Coefficiente	Valor	$p (< 0,05)$	R^2_{adj}	$MRE (%)$
P	<i>Intercepto</i>	79,728	---	0,995	0,949
	U	$25,157 \times 10^{-2}$	$2,284 \times 10^{-79}$		
	x	-390,840	$2,431 \times 10^{-59}$		
I	<i>Intercepto</i>	30,708	---	0,995	0,949
	U	$96,891 \times 10^{-3}$	$2,276 \times 10^{-79}$		
	x	-150,530	$2,422 \times 10^{-59}$		

P é a potência real transmitida ao líquido (W), I é a intensidade acústica (W/cm^2), U é a potência nominal do equipamento ultrassônico UP400S, x é a concentração de biomassa (g/mL), --- não aplica e p é a probabilidade do fator F ($\alpha = 95 \%$),

Na Tabela 4.8, para as propriedades P (W) e I (W/cm^2) foram obtidos modelos com os mesmos fatores, sendo que os fatores concentração de biomassa (x , g/mL) e potência nominal de ultrassom (U , W) tiveram uma influência significativa. Os resultados de MRE mostram uma proximidade dos valores experimentais e calculados pelos modelos, como também podem ser evidenciados graficamente na análise dos residuais, mostrado na Figura 4.6.

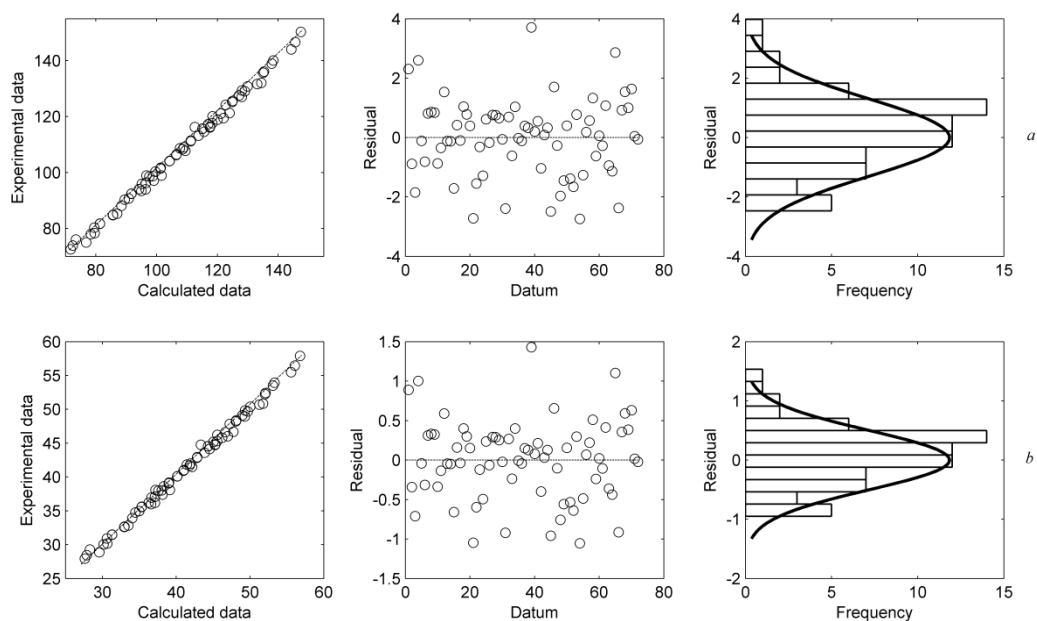
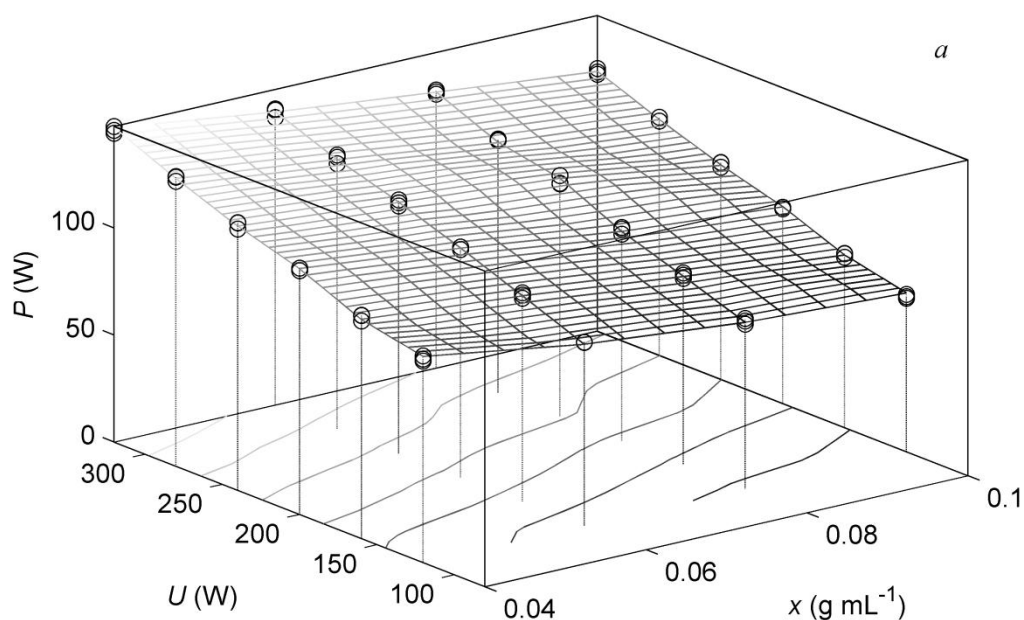


Figura 4.6. Análise dos residuais entre os valores experimentais e calculados da potência real transmitida (a) e intensidade acústica (b), na solução aquosa de biomassa.

Representações gráficas da simulação das propriedades acústicas com seu respectivo modelo são mostradas na Figura 4.7.



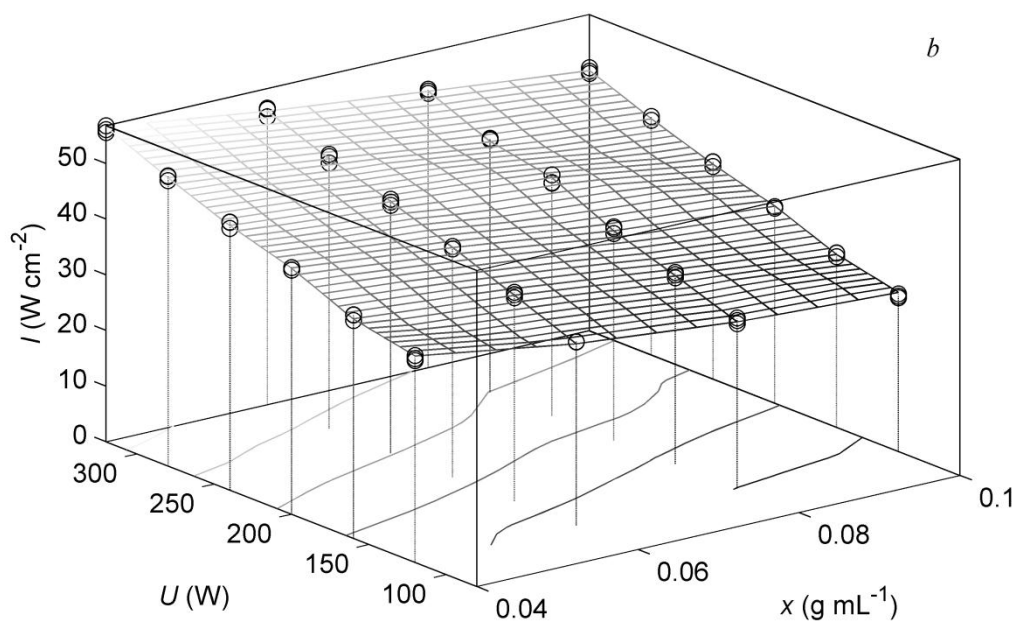


Figura 4.7. Valores experimentais e calculados da potência real transmitida (a) e intensidade acústica (b) na solução aquosa de biomassa pelo modelo desenvolvido no método stepwise regression.

4.5. Estudos de pré-tratamento das soluções aquosas de biomassa com ultrassom de potência

4.5.1. Resultados da produção de açúcar total e redutor

Um desenho experimental foi implementado para avaliar as melhores condições de pré-tratamento da biomassa com ultrassom de potência para a produção de açúcar total (S_T , mg/g) e açúcar redutor (S_R , mg/g). Os resultados das respostas S_T e S_R para todos os 72 ensaios são mostrados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Resultados das respostas conteúdo de açúcar total e açúcar redutor para o desenho experimental.

Ensaio	x (mg/mL)	U (W)	pH	t (min)	S_T , mg/g			S_R , mg/g		
					a	b	c	a	b	c
1	0,04	300	3	30	161,8	161,0	168,2	10,4	10,3	10,7
2	0,04	300	3	90	229,2	230,0	235,6	16,9	16,2	16,8
3	0,04	300	7	30	167,4	166,6	167,4	15,3	14,8	15,0
4	0,04	300	7	90	250,8	268,4	260,4	16,9	16,6	16,6
5	0,04	1500	3	30	237,2	247,6	245,2	14,7	14,5	15,1
6	0,04	1500	3	90	263,6	253,2	264,4	16,2	16,6	15,4
7	0,04	1500	7	30	279,6	287,7	278,8	24,7	23,0	24,5
8	0,04	1500	7	90	301,3	296,5	298,9	20,6	21,3	20,1
9	0,12	300	3	30	167,0	179,7	158,1	7,2	6,2	8,0
10	0,12	300	3	90	190,2	195,3	196,6	8,8	9,3	9,3
11	0,12	300	7	30	201,4	197,9	199,0	8,3	8,3	7,0
12	0,12	300	7	90	193,7	196,3	181,6	9,3	9,8	9,8
13	0,12	1500	3	30	185,9	187,5	188,6	7,5	9,0	8,0
14	0,12	1500	3	90	173,4	168,3	164,0	9,6	9,6	8,5
15	0,12	1500	7	30	157,1	161,6	156,8	8,5	8,8	7,5
16	0,12	1500	7	90	177,1	186,7	184,6	8,5	8,5	8,8
17	0,04	900	5	60	531,3	556,2	501,7	21,7	19,4	17,1
18	0,12	900	5	60	173,6	173,9	182,4	10,9	10,9	11,9
19	0,08	300	5	60	199,9	201,9	197,5	8,9	8,5	8,5
20	0,08	1500	5	60	316,2	323,0	316,2	13,6	14,7	15,1
21	0,08	900	3	60	199,5	221,6	224,4	7,8	7,4	7,4
22	0,08	900	7	60	208,4	205,5	231,2	9,3	11,3	10,1
23	0,08	900	5	30	266,5	287,3	297,7	11,3	11,6	12,0
24	0,08	900	5	90	292,5	287,7	294,9	12,4	13,2	13,2
25	0,08	900	5	60	131,0	147,4	127,8	8,5	10,5	7,8
26	0,08	900	5	60	139,4	141,4	139,4	10,9	8,5	7,4
27	0,08	900	5	60	147,4	137,8	136,2	7,4	10,1	8,5
28	0,08	900	5	60	167,9	128,2	117,4	6,2	8,9	11,3
29	0,08	900	5	60	139,0	132,6	144,2	12,0	12,4	4,3
30	0,08	900	5	60	144,6	140,2	121,4	8,5	11,6	7,8
31	0,08	900	5	60	209,6	107,0	103,0	11,3	8,9	5,4
32	0,08	900	5	60	144,6	110,6	148,6	10,9	12,8	4,3
33	0,08	900	5	60	171,5	123,4	114,6	7,4	10,1	8,5
34	0,08	900	5	60	156,7	167,5	98,9	8,2	8,9	11,3
35	0,08	900	5	60	230,8	101,8	98,1	12,4	7,8	7,8
36	0,08	900	5	60	142,2	102,2	179,9	14,7	4,3	7,4

Continuação Tabela 4.9.

Ensaio	x (mg/mL)	U (W)	pH	t (min)	S_T mg/g			S_R mg/g		
					a	b	c	a	b	c
37	0,06	600	3	30	174,1	188,0	174,1	9,3	8,3	7,3
38	0,06	600	5	30	175,7	182,2	184,8	3,1	2,6	5,7
39	0,06	600	7	30	307,7	308,3	301,8	4,2	8,8	5,2
40	0,06	1200	3	30	203,0	200,3	193,4	2,6	4,2	2,6
41	0,06	1200	5	30	126,6	128,2	125,5	5,7	7,3	2,6
42	0,06	1200	7	30	206,2	205,1	207,3	11,4	6,2	8,8
43	0,10	600	3	30	166,0	163,8	167,6	21,4	24,8	16,1
44	0,10	600	5	30	145,2	143,3	146,2	4,4	4,7	5,0
45	0,10	600	7	30	198,1	202,3	202,9	12,4	5,6	10,9
46	0,10	1200	3	30	178,2	173,7	177,6	20,8	21,4	16,7
47	0,10	1200	5	30	145,2	140,4	142,0	5,9	6,8	6,5
48	0,10	1200	7	30	194,9	196,8	192,6	13,3	15,2	13,3
49	0,06	600	3	60	233,5	217,4	232,9	5,7	5,2	3,7
50	0,06	600	5	60	149,6	145,8	145,3	2,1	2,6	4,2
51	0,06	600	7	60	277,8	274,1	273,5	11,4	10,4	9,3
52	0,06	1200	3	60	270,9	268,2	270,3	5,7	4,7	4,2
53	0,06	1200	5	60	339,8	323,2	323,8	9,8	7,8	5,2
54	0,06	1200	7	60	165,6	177,3	171,5	2,1	3,7	3,7
55	0,10	600	3	60	194,9	193,6	194,9	37,8	35,0	37,5
56	0,10	600	5	60	157,7	155,8	160,9	16,1	15,5	16,7
57	0,10	600	7	60	163,8	168,3	168,3	18,3	15,8	17,0
58	0,10	1200	3	60	277,3	277,6	285,9	21,1	18,9	19,8
59	0,10	1200	5	60	206,8	206,8	209,3	9,6	9,6	9,6
60	0,10	1200	7	60	174,4	176,3	176,6	17,7	16,7	17,4
61	0,06	600	3	90	250,5	254,8	249,5	2,1	2,1	4,7
62	0,06	600	5	90	329,1	306,1	317,3	16,5	17,6	15,0
63	0,06	600	7	90	221,7	223,8	216,4	15,0	19,1	15,5
64	0,06	1200	3	90	261,2	253,8	252,2	2,6	2,1	3,7
65	0,06	1200	5	90	231,8	238,3	223,8	3,7	3,1	2,1
66	0,06	1200	7	90	201,9	198,2	205,7	3,7	2,1	2,1
67	0,10	600	3	90	188,8	179,8	176,9	12,1	11,2	10,9
68	0,10	600	5	90	192,3	192,6	193,3	15,2	15,5	13,3
69	0,10	600	7	90	187,2	189,4	188,2	17,7	18,6	18,6
70	0,10	1200	3	90	193,9	186,2	193,9	22,9	22,6	23,9
71	0,10	1200	5	90	201,3	205,2	201,6	12,1	16,1	12,7
72	0,10	1200	7	90	220,5	210,9	212,8	14,3	11,2	13,3

* a , b , c são as repetições experimentais, x é a concentração de biomassa (g/mL), U é a potência nominal do equipamento VCX 1500HV (W), t é o tempo (min) e, S_T e S_R são as respostas conteúdo de açúcar total e redutor, respectivamente.

Na Tabela 4.9 foram encontrados valores entre 98,1 – 556,2 mg/g para S_T e 2,1 – 37,8 mg/g para S_R . Os resultados de S_T mostraram uma desnaturação da celulose em açúcares, como são as hexoses, oligossacarídeos e polissacarídeos. Recentemente, uma pesquisa realizada por Huang e Fu (2013) mostraram que a celulose nativa submetida a condições controladas de acidez e temperatura podem produzir grandes quantidades desses componentes. Por outro lado, a formação destes açúcares pode ser atribuído aos pH de 3 e 5 (sendo estes meios de acidificação leves), os quais proporcionaram uma hidrólise e fragmentação da estrutura celulósica em seus correspondentes açúcares, auxiliado pelo fenômeno de cavitação acústica (YUNUS et al., 2010). Embora os valores de S_T tenham sido altos em comparação com os valores de S_R , pode-se observar o grande potencial desta biomassa (pedúnculo em pó de banana nanica) para produzir estes compostos (VELÁSQUEZ-ARREDONDO; RUIZ-COLORADO; OLIVEIRA JR, 2010).

Por outro lado, comparando os resultados obtidos nessa pesquisa com os resultados obtidos por Akpinar et al. (2012) (produção de xilose de 0,169 g/g) e Lee et al., (2013) (produção de glicose de 0,7 g/mL) a partir da palha de trigo integral e Laminaria Japonica, respectivamente, sob condições de alta temperatura e acidificação, pode ser observado que a utilização de US de potência oferece vantagens sobre os métodos convencionais, evitando a produção de inibidores de fermentação sob condições controladas (LANGAN et al., 2011). De acordo com Kabel et al. (2007) a produção de açúcares a partir da degradação da celulose mostra uma dependência com as condições operacionais ou a combinação de alguns efeitos experimentais, tais como: temperatura, tempo de reação e concentração de ácido, influenciando significativamente na produção dos açúcares redutores. Por esta razão, o estudo da combinação das propriedades e/ou fatores é de grande importância para obter as melhores condições de pré-tratamento da biomassa para futuras aplicações.

4.5.2. Efeitos do US de potência na estrutura da biomassa

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram realizadas a fim de determinar o efeito do ultrassom de potência a diferentes concentrações de biomassa, mantendo constante o pH e tempo de sonicação. Os resultados SEM para as concentrações de biomassa 0,04, 0,08 e 0,12 g/mL às potências nominais de ultrassom de 300, 900 e 1500 W são mostrados na Figura 4.8. Nesta, magnificações a 20 μ m para a biomassa pré-tratada com

ultrassom de potência foram ordenadas para ilustrar a diferença no tamanho entre as fibras longas e as fibras curtas.

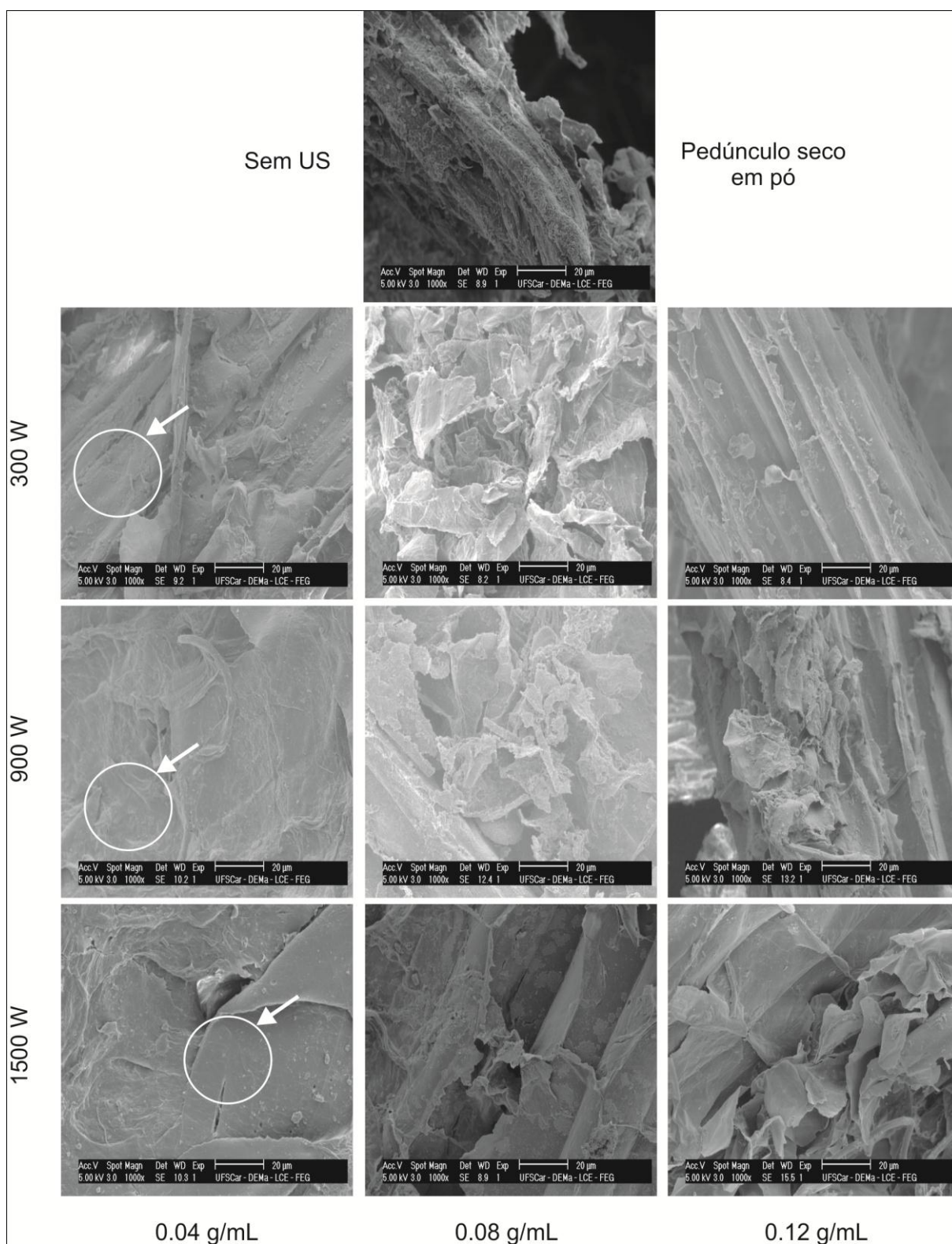


Figura 4.8. Imagens SEM à magnificação de 20 μm para a biomassa de pedúnculo de bananica pré-tratada com ultrassom de potência.

Os resultados na potência de ultrassom de 300 W mostram que a concentração de biomassa de 0,04 g/mL apresentou maior quebra da estrutura celulósica em comparação com as concentrações de biomassa de 0,08 e 0,12 g/mL. As concentrações de biomassa de 0,08 e 0,12 g/mL mostraram uma estrutura hidratada com poucos efeitos da cavitação nesta potência de ultrassom. Para a potência de ultrassom de 900 W na concentração de biomassa de 0,04 g/mL, foi observada uma estrutura mais homogênea em comparação com micrografia na potência de ultrassom de 300 W, mostrando uma biomassa compactada com um tamanho menor das fibras. Os mesmos resultados foram observados para as concentrações de biomassa de 0,04 e 0,08 g/mL pré-tratadas na potência de ultrassom de 1500 W, mostrando que a redução do tamanho das partículas da microestrutura da celulose da biomassa de pedúnculo de banana foi significativa. Estes resultados podem ser atribuídos à baixa concentração de biomassa, com um comportamento mais de líquido, o qual permitiu a propagação das ondas de choque geradas pela cavitação em todo o volume da célula de processamento ultrassônica. Comportamento similar foi reportado por Nikolic et al., (2010) para farinha de milho submetida à frequência de ultrassom de potência de 40 kHz e Guttonneau et al., (2010) para soluções aquosas de grafite submetidas a intensidades de ultrassom de 20 – 30 W/cm².

Grandes áreas da superfície da celulose foram fragmentadas, mas o grau de desnaturação da estrutura celulósica da biomassa do pedúnculo de banana torna-se maior para concentrações de biomassa inferiores a 0,04 g/mL. A partir desta concentração, a liquefação da biomassa é melhor.

4.5.3. Modelagem matemática pela metodologia de superfície de resposta

A análise estatística com a metodologia de superfície de resposta (RSM) mostrou uma correlação fraca entre o modelo de regressão proposto (Equação 4.4) e os dados experimentais, obtendo-se valores de $R^2 \leq 0,313$ e $R^2 \leq 0,143$ para as respostas S_T e S_R , respectivamente. A análise de variância (ANOVA) mostrou a concentração de biomassa como o único fator que influenciou nas respostas S_T e S_R . Assim, estes resultados não foram considerados na discussão já que podem produzir uma falsa análise sobre as condições de pré-tratamento de biomassa com ultrassom de potência. Portanto, nesta pesquisa não será realizada uma discussão sobre os resultados estatísticos RSM e sugere-se continuar a discutir as outras metodologias de análise estatística propostas.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i \neq j=1}^4 \beta_{ij} X_i X_j \quad (4.4)$$

onde Y é a resposta, β_0 é uma constante, β_i , β_{ii} e β_{ij} são os coeficientes linear, quadrático e de interação no modelo, respectivamente e, X_i e X_j representam os fatores.

4.5.4. Modelagem matemática pelo método stepwise regression

Para o desenvolvimento dos modelos de previsão do método stepwise regression foram usados um total de 189 dados para cada resposta (S_T e S_R) da Tabela 4.9, sendo os primeiros 24 valores e três valores centrais da média dos 12 pontos centrais restantes (média de quatro valores para cada valor) da primeira seção e, os restantes 36 experimentos da segunda seção com todas as combinações de níveis intermediários. Na modelagem, um total de 77 (primeira, segunda, terceira e a combinação de intermediários) combinações dos fatores: concentração de biomassa (x), ultrassom de potência (U), pH (pH) e tempo (t) foram utilizados, sendo obtidas 28 e 33 correlações com o melhor desempenho para as respostas S_T e S_R , respectivamente.

Os resultados da regressão mostraram modelos interativos lineares/quadráticos que podem ser simples de construir, mas exigem grandes conjuntos de dados experimentais. Na Tabela 4.10, avaliações estatísticas de $R^2 = 0,812$, $R^2_{adj} = 0,780$ para S_T e $R^2 = 0,767$, $R^2_{adj} = 0,720$ para S_R foram obtidas através do método stepwise regression. Assim, os resultados estatísticos podem ser considerados aceitáveis para as respostas S_T e S_R comparado com o método RSM (DAGNINO et al., 2013; HAN et al., 2011), porém devido aos resultados complexos de S_T e S_R , seus modelos correspondentes não são representativos o suficiente para a ampla faixa de variáveis estudadas. Além disso, o uso de parâmetros com coeficientes na ordem superior a três para construir os modelos interativos leva ao bom desempenho estatístico, mas o número de termos nos modelos aumentou dramaticamente, produzindo resultados superestimados para as respostas S_T e S_R . Portanto, nesta pesquisa foi recomendado o uso de metodologias de modelagem complexa (KUMAR; MURTHY, 2013; NASSAR; CHOU, 1991) como as redes neurais artificiais (ANN) para descrever o comportamento das respostas S_T e S_R .

Tabela 4.10. Resultados do modelo para as respostas S_T e S_R pelo método stepwise regression.

S_T , mg/g			S_R , mg/g		
Parâmetro	coeficiente	p (<0,05)	Parâmetro	coeficiente	p (<0,05)
<i>Intercepção</i>	-463,198	---	<i>Intercepção</i>	-145,262	---
x	-56,633	$5,812 \times 10^{-4}$	x	12,091	$1,257 \times 10^{-7}$
U	2,384	$1,931 \times 10^{-15}$	U	0,729	$3,345 \times 10^{-12}$
T	42,586	$2,581 \times 10^{-11}$	T	2,531	$8,776 \times 10^{-3}$
$x \times U$	0,127	$1,356 \times 10^{-2}$	$x \times U$	-0,052	$1,762 \times 10^{-16}$
$t \times U$	-0,123	$1,317 \times 10^{-12}$	$pH \times U$	-0,219	$2,592 \times 10^{-7}$
$x \times U \times pH$	-0,037	$2,145 \times 10^{-7}$	$pH \times t$	$1,562 \times 10^{-2}$	$1,504 \times 10^{-9}$
$x \times U \times t$	$1,832 \times 10^{-4}$	0,050	$x \times U \times t$	$4,037 \times 10^{-5}$	0,019
$x \times pH \times t$	0,126	0,050	$x \times pH \times t$	$-2,443 \times 10^{-2}$	$6,188 \times 10^{-5}$
x^2	1,072	$7,511 \times 10^{-8}$	$U \times pH \times t$	$1,057 \times 10^{-4}$	0,009
U^2	$-1,484 \times 10^{-3}$	$1,523 \times 10^{-16}$	$x \times U \times pH \times t$	$-9,356 \times 10^{-5}$	0,021
t^2	-0,362	$5,220 \times 10^{-11}$	x^2	-1,666	$7,303 \times 10^{-4}$
$x \times U^2$	$-7,878 \times 10^{-5}$	0,050	U^2	$-4,071 \times 10^{-4}$	$1,716 \times 10^{-7}$
$x^2 \times t^2$	$-1,847 \times 10^{-4}$	$4,074 \times 10^{-4}$	pH^2	$-2,991 \times 10^{-2}$	0,038
$pH^2 \times U^2$	$1,199 \times 10^{-5}$	$2,982 \times 10^{-6}$	$x \times U^2 \times pH \times t$	$6,063 \times 10^{-8}$	0,033
$pH^2 \times U$	-0,010	0,051	$x \times U \times pH \times t^2$	$5,940 \times 10^{-7}$	0,017
$t^2 \times U^2$	$-6,279 \times 10^{-7}$	$2,653 \times 10^{-14}$	$x \times U^2$	$2,925 \times 10^{-5}$	$2,654 \times 10^{-11}$
$t \times U^2$	$7,556 \times 10^{-5}$	$3,124 \times 10^{-14}$	$pH^2 \times U^2$	$-1,230 \times 10^{-5}$	$5,158 \times 10^{-4}$
$t^2 \times U$	$1,001 \times 10^{-3}$	$1,407 \times 10^{-12}$	$pH \times U^2$	$1,342 \times 10^{-4}$	$6,568 \times 10^{-5}$
$pH^2 \times t$	0,120	$2,307 \times 10^{-4}$	$pH^2 \times U$	0,020	$3,536 \times 10^{-5}$
$x^2 \times U^2 \times pH^2$	$3,551 \times 10^{-8}$	$1,775 \times 10^{-6}$	$t^2 \times U^2$	$1,182 \times 10^{-8}$	0,050
$x \times U^2 \times pH^2$	$-4,701 \times 10^{-6}$	$7,609 \times 10^{-12}$	$t \times U^2$	$-1,412 \times 10^{-6}$	0,037
$x \times U^2 \times pH$	$2,396 \times 10^{-5}$	$1,283 \times 10^{-10}$	$pH^2 \times t^2$	$-4,924 \times 10^{-4}$	0,048
$x \times U \times pH^2$	$5,840 \times 10^{-3}$	$7,399 \times 10^{-10}$	$pH \times t^2$	$4,817 \times 10^{-3}$	0,026
$x^2 \times pH \times t^2$	$6,146 \times 10^{-5}$	$1,670 \times 10^{-4}$	$pH^2 \times t$	$2,160 \times 10^{-2}$	0,039
$x \times pH^2 \times t$	-0,036	$2,584 \times 10^{-4}$	$x \times U^2 \times pH^2$	$7,367 \times 10^{-7}$	$1,437 \times 10^{-5}$
$x \times U \times pH^2 \times t^2$	$4,704 \times 10^{-8}$	0,050	$x \times U^2 \times pH$	$-9,163 \times 10^{-6}$	$1,384 \times 10^{-6}$
$x^2 \times U \times pH \times t^2$	$-1,980 \times 10^{-8}$	0,050	$x \times U \times pH^2$	$-1,339 \times 10^{-3}$	$1,105 \times 10^{-7}$
---	---	---	$x^2 \times pH^2 \times t^2$	$-8,948 \times 10^{-7}$	0,008
---	---	---	$x^2 \times pH \times t^2$	$7,883 \times 10^{-6}$	$1,043 \times 10^{-4}$
---	---	---	$x^2 \times U^2 \times pH^2 \times t$	$-1,613 \times 10^{-10}$	0,016
---	---	---	$x \times U^2 \times pH \times t^2$	$-5,167 \times 10^{-10}$	0,006
---	---	---	$x^2 \times U \times pH \times t$	$3,717 \times 10^{-7}$	0,024
R^2		0,812	R^2		0,767
R^2_{adj}		0,780	R^2_{adj}		0,720

x é a concentração de biomassa (g/mL), U é a potência nominal do equipamento VCX 1500HV (W), t é o tempo (min), S_T e S_R são as respostas conteúdo de açúcar total e redutor (mg/g), respectivamente e, p é a probabilidade do fator F ($\alpha = 95\%$).

4.5.5. Modelagem matemática por redes neurais artificiais

Na análise estatística, os mesmo números de valores experimentais para o método stepwise regression foram usados na ANN a fim de evitar a sobrestimação da rede causado pelos pontos centrais. Assim, os valores usados nas camadas de entrada e saída foram normalizados usando a Equação 4.5.

$$X_n = \frac{X_r - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \quad (4.5)$$

onde X_n é o valor normalizado, X_r é o valor real, X_{min} é o valor mínimo, e X_{max} é o valor máximo.

Os dados normalizados da entrada e saída foram divididos em dois subgrupos, o primeiro grupo, correspondente às duas primeiras replicas (126 dados) para cada resposta e, o segundo subgrupo, a terceira replica (63 dados) foram usados para o treinamento da ANN e a validação da ANN, respectivamente. Assim, para cada rede neural, numero de neurônios, função de treinamento e função de transferência foi realizada uma análise usando um *loop* de quinze ciclos, a fim de determinar o melhor desempenho da rede neural e as melhores condições para os parâmetros. Os resultados do desempenho da ANN junto com sua avaliação estatística são mostrados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Resultados e validação estatísticas das redes neurais artificiais empregadas na modelagem das respostas S_T e S_R .

ANN	F.T	T.F	N	N.P	R^2	R^2_{adj}			mse
						S_T	S_R	S_T e S_R	
Feed-forward	trainscg	tansig	7	51	0,669	0,881	0,801	0,771	0,058
	trainoss	tansig	7	51	0,729	0,813	0,785	0,752	0,060
	traingdx	tansig	7	51	0,607	0,697	0,669	0,618	0,076
Cascade-forward	trainscg	tansig	7	59	0,752	0,864	0,824	0,791	0,053
	trainoss	tansig	7	59	0,669	0,877	0,798	0,761	0,060
	traingdx	tansig	7	59	0,612	0,739	0,696	0,641	0,067

ANN é a rede neural artificial, F.T é a função de treinamento, T.F é a função de transferência, N é o numero de neurônios na camada oculta e N.P é o numero de parâmetros totais na ANN.

Na Tabela 4.11, a função de treinamento de gradiente escalonado “trainscg” com sete neurônios na camada oculta e função de transferência tangente-hiperbólica “tansin” mostraram os melhores resultados na modelagem para a ANN feed-forward ($R^2_{adj} = 0,771$ e $mse = 0,058$) e a ANN cascade-forward ($R^2 = 0,791$ e $mse = 0,053$). Na modelagem, a função de transferência tansig converge em 15 ciclos. A seleção de sete neurônios na camada oculta como os melhores resultados para ambas as redes neurais foi determinada nos testes para evitar a superestimação dos parâmetros, como observado com oito e nove neurônios.

Embora as redes feed-forward e cascata-forward mostraram boa precisão para os valores experimentais, a rede cascata-forward apresentou uma estimativa melhor com sete números neurônios, como pode ser observado nos resultados estatísticos de R^2_{adj} para as respostas S_T e S_R . De acordo com Lashkarbolooki et al., (2013) a rede neural cascade-forward oferece uma alternativa ao método de regressão polinomial como uma ferramenta de modelação. Da mesma forma que a rede neural feed-forward, sua metodologia fornece a modelagem de relacionamentos complexos, especialmente para valores complexos, que podem ser pesquisados sem equações complicadas. Figuras 4.9 – 4.10 mostram os resultados da análise estatística e a arquitetura com os melhores parâmetros da modelagem da ANN cascade-forward, respectivamente.

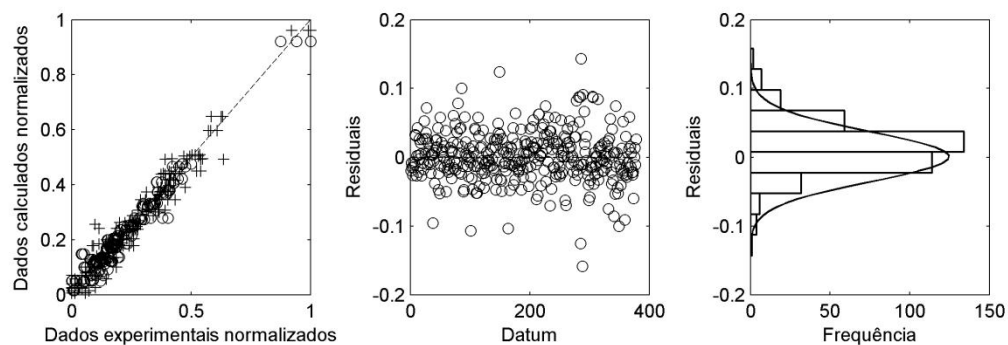


Figura 4.9. Análise de residuais dos valores experimentais e calculados das respostas S_T e S_R pela ANN cascade-forward.

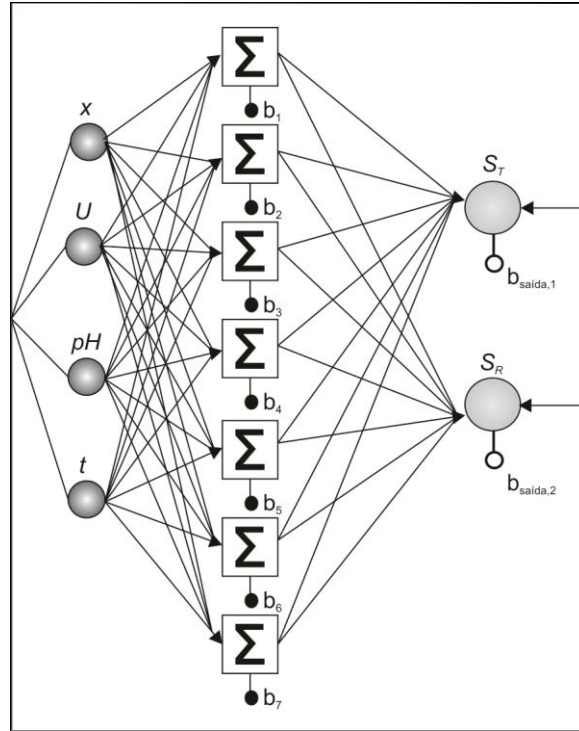


Figura 4.10. Arquitetura da ANN cascade-forward obtida com o melhor desempenho na simulação das respostas S_T e S_R .

A partir da Figura 4.10, um modelo matemático para a arquitetura cascade-forward pode ser descrito com base na seguinte relação (BANERJEE et al., 2011; CHAYJAN; ESNA-ASHARI, 2010; LASHKARBOLOOKI et al., 2013):

$$f_{(S_T, S_R)} = \sum_{i,j=1}^n \omega_{ij}^0 + \psi \left[\left(\sum_{i,k=1}^n \varphi_i \omega_{ik} + \delta_k \right) + \sum_{j,k=1}^n \omega_{jk}^l \right] + \delta_j \quad (4.6)$$

onde ω_{ij}^0 é o peso do produto entre as entradas (i) e saídas (j) da rede neural, φ_i é a entrada da rede neural, ω_{ik} é o peso do produto entre as entradas e os neurônios da camada oculta, ω_{jk}^l é o peso do produto entre os neurônios da camada oculta e as saídas da rede neural, δ_j é o bias das saídas da rede neural e ψ é a função de transferência tansig: $[2/(1+\exp^{-2a_i})+1]$.

Em termos gerais, a análise por ANN é muito flexível no que diz respeito ao número e forma dos dados experimentais, o que torna possível a utilização de modelos experimentais mais informais do que com abordagens estatísticas (HUANG; KANGAS; RASCO, 2007). Além disso, comparando o método stepwise regression com o método ANN, a ANN tem uma melhor capacidade de previsão comparada com modelos escalonadas para comportamentos complexos, sendo que a ANN quase não tem sido utilizada no campo da modelação e simulação das condições de pré-tratamento da biomassa. Apenas poucas referências podem

ser encontradas na literatura cobrindo este campo (PUIG-ARNAVAT et al., 2013; RAJENDRA; JENA; RAHEMAN, 2009).

Assim, através da melhor ANN foi possível representar graficamente (Figura 4.11) o comportamento complexo dos dados experimentais para as respostas S_T e S_R , como mostrado na Tabela 4.9. Nessa, a concentração de biomassa (g/mL) e a potência nominal de ultrassom (W) em diferentes tempos (30, 60 e 90 min) foram analisados, mantendo o pH constante. Os resultados mostram grandes áreas de produção de S_T (mg/g) e S_R (mg/g) quando o tempo é incrementado, sendo que em certos instantes as regiões de produção de S_R correspondem com as regiões de S_T .

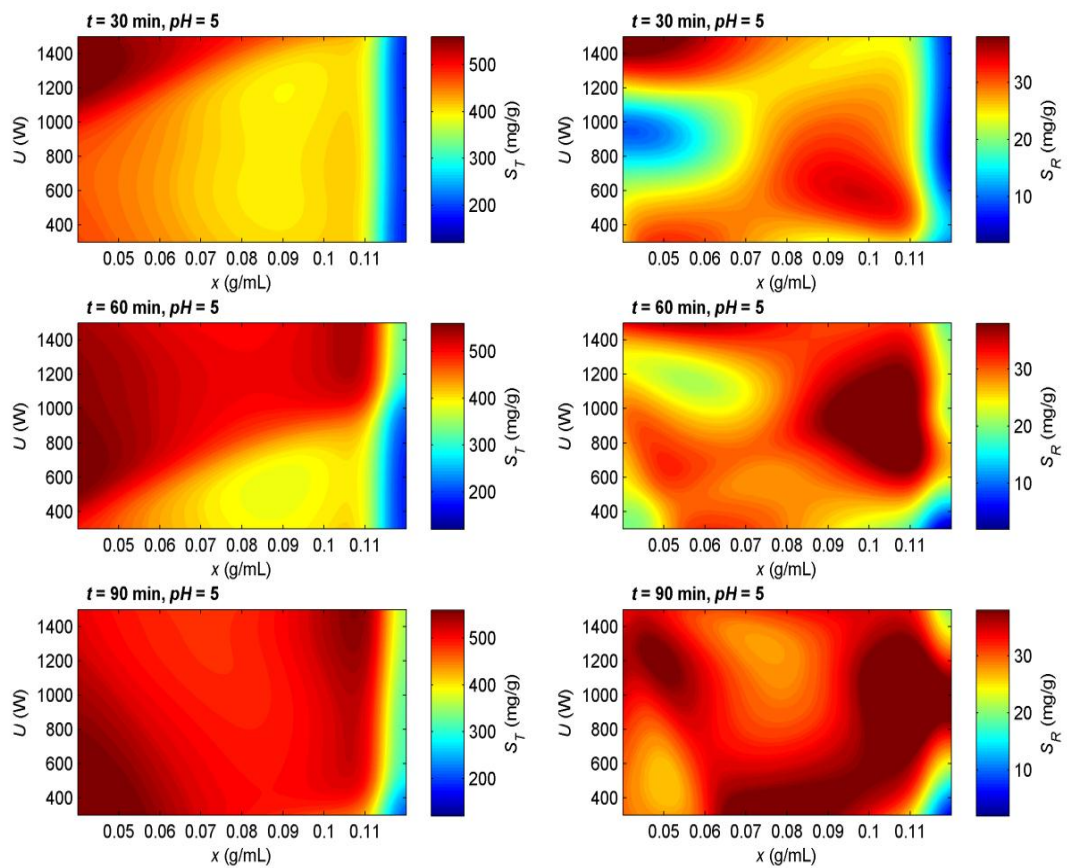


Figura 4.11. Simulação das respostas S_T e S_R através da ANN cascade-forward como uma função da potência nominal (U , W) e concentração de biomassa (x , g/mL), nos diferentes tempos de sonicação (30, 60 e 90 min).

Na Figura 4.11, a relação entre a potência nominal de ultrassom e a concentração de biomassa para produzir estes carboidratos foi observada. Estudos realizados por Xiang et al., (2003) mostraram que a reação de hidrólise apresenta uma forte influência no estado físico da celulose. O processo de hidrólise tem dois tipos de resistência: resistência à reação e a resistência física e, por meio de difratogramas de raios-X para a celulose hidrolisada foi confirmado que a resistência física é duas ordens de grandeza maior do que a resistência da reação. A natureza da matéria prima, presente sob a forma de partículas de pó fino (por redução mecânica do tamanho das partículas da biomassa) foi essencial para que o processo de US de potência, contribuindo para uma maior produção de S_T . Este comportamento foi relatado por Aliyu e Hephher (2000) para celulose nativa e por Yunus et al., (2010) para óleo de palma, encontrando que o fenômeno da cavitação acústica tem um papel importante no processo de hidrólise física.

Por outro lado, a baixa produção de S_R pode ser atribuída à baixa especificidade do pré-tratamento com ultrassom de potência e a composição da biomassa no processo. Dumitriu (2005) indicou que o acesso aos íons de hidrogénio e as moléculas de água nas ligações glicosídicas foi limitado pelas regiões cristalinas da celulose. A água não pode dissolver-se na celulose, mas as moléculas de água podem penetrar na estrutura da celulose e provocar o inchamento das fibras. O inchaço de água tem um carácter interfibrilar: abre os interstícios entre as fibras e, em seguida as desordena, mas não nas áreas cristalinas, o que demonstra que o ultrassom pode ser acionado para obter açúcares de elevado peso molecular na biomassa, mas não especificamente para a produção de S_R . Outros autores como Krässig et al., (2007) explicam quimicamente o mecanismo de hidrólise da celulose por soluções acidificadas, que começa com a protonação do oxigénio na ligação β -1,4-glicosídica ou do anel cíclico de glucopiranoose. Durante o processo de hidrólise, as longas cadeias de celulose degradam-se em polímeros curtos formando glicose. Embora a reação de hidrólise ácida ocorra a um nível molecular através de ligações glicosídicas, a estrutura supramolecular de celulose afeta a reação global. Neste sentido, a aplicação de ultrassom de potência como uma pré-tratamento de biomassa pode aumentar a eficiência da produção de S_R , se for aplicada como método combinado com outros processos mais eficientes, por exemplo, hidrólise enzimática (OBAMA et al., 2012).

5. Conclusões

Com base nos resultados da caracterização química e física, determinação dos campos acústicos de soluções aquosas de pedúnculo em pó e otimização do processo de hidrólise com ultrassom de potência e, conclui-se:

A utilização de resíduos de banana sobre o aspecto energético como potencial biomassa para a indústria de bioetanol foi tratado nesta pesquisa. O pedúnculo emergiu como um biomaterial de potencial aplicação para a indústria de etanol de segunda geração, em virtude de seu alto conteúdo de açúcar obtido a partir do teor de celulose por hidrólise.

Foram determinadas as propriedades físicas calor específico e densidade das soluções aquosas de pedúnculo em pó, através dos métodos DSC e picnometria respectivamente. Estas propriedades foram determinadas como uma função da concentração de biomassa, temperatura e pH. Equações empíricas de primeira ordem foram empregadas com sucesso no ajuste dos valores de c_p e ρ experimentais. As análises estatísticas e modelagem matemática dos resultados experimentais para o c_p e ρ mostraram uma tendência linear com a temperatura e concentração de biomassa, e uma variação aleatória com o pH. Esses resultados forneceram informações básicas para a modelagem, controle e simulação das operações unitárias envolvidas na transferência de calor para a indústria de biocombustíveis, assim como também na identificação dos campos acústicos para sistema com aplicação de ultrassom.

Foram determinadas a potência transmitida e a intensidade acústica real transmitida ao meio pelo método calorimétrico, onde foi encontrada uma relação indireta destas propriedades com o aumento da concentração de biomassa e direta com o incremento da potência nominal do equipamento.

Foram avaliadas as melhores condições de hidrólise física com ultrassom de potência para soluções aquosas de pedúnculo em pó através do método de superfície de resposta. Os fatores concentração de biomassa, intensidade de ultrassom, pH e tempo foram testados para determinar a influência destes sobre as resposta açúcar total e açúcar redutor total. Para a resposta açúcar total foi observado que a concentração de biomassa foi o fator que mais influenciou, sendo os menores valores que proporcionaram a maior resposta, devido ao fator intensidade US, que atuou mais eficientemente sobre a suspensão mais aquosa e, de uma forma indireta, proporcionou uma alta produção de açúcar total. Já a resposta açúcar redutor teve uma maior influencia dos fatores concentração de biomassa e intensidade US e a combinação destes, porém, a produção de açúcar redutor foi muito pequena comparada a processos mais específicos, como por exemplo, hidrólise enzimática.

Finalmente, os resultados obtidos nesta pesquisa servirão como base principal para estudos mais aprofundados sobre o efeito do ultrassom de potência no pré-tratamento do material lignocelulósico de resíduos da banana, visando sua aplicação na indústria de bioetanol.

6. Sugestões para futuros trabalhos

Com os resultados obtidos nesta pesquisa, serão propostas pesquisas complementares a fim de aprofundar mais os conhecimentos sobre o efeito do ultrassom de potência no material lignocelulósico de resíduos da banana (pedúnculo em pó) como pré-tratamento para a indústria de bioetanol e, além de explorar mais aspectos da modelagem e simulação das propriedades de ultrassom.

Para a determinação dos campos acústicos nas diferentes soluções aquosas será proposto o uso de métodos calorimétrico e dielétrico como uma função da posição do sensor e concentração de biomassa. Softwares como COMSOL MULTIPHYSICS e MATLAB podem fornecer uma análise em resolução 2D e 3D, através do módulo de acústica, empregando os métodos de elementos finitos ou diferenças finitas, respectivamente. Além disso, os resultados fornecidos pelos programas permitem determinar e visualizar o comportamento da propriedade P em função do deslocamento radial, concentração de biomassa e tempo, o que seria de grande interesse para trabalhos de dimensionamento industrial do processo de pré-tratamento de biomassa com US de potência.

A partir das melhores condições de hidrólise por ultrassom de potência das soluções aquosas de pedúnculo em pó, serão realizadas análises estruturais dos melhores ensaios, assim como também serão caracterizados os grupos de açúcares obtidos e os inibidores de fermentação ou COVs. Além disso, sugere-se a construção de modelos cinéticos teóricos e empíricos em função das propriedades de ultrassom para estas respostas, a fim de determinar a eficiência do processo de hidrólise-sacarificação ácida por US de potência. Os modelos cinéticos empregados serão de primeira ordem similar aos propostos na Literatura.

7. Bibliografia

AKPINAR, O.; SABANCI, S.; LEVENT, O.; SAYASLAN, A. Evaluation of antioxidant activity of dilute acid hydrolysate of wheat straw during xylose production. **Industrial Crops and Products**, St Martin d'Heres, v. 40, p. 39-44, 2012.

ALAM, MD. Z.; MAMUN, A. A.; QUDSIEH, I. Y.; MUYIBI, S. A.; SALLEH, H. M.; OMAR, N. M. Solid state bioconversion of oil palm empty fruit bunches for cellulase enzyme production using a rotary drum bioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, Manchester, v. 46, p. 61-64, 2009.

ALBUQUERQUE, C. Agro-resíduo. São Paulo: USP online. 2009.

ALIYU, M.; HEPHER, M. J. Effects of ultrasound energy on degradation of cellulose material. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 7, p. 265-268, 2000.

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

ARANTES, V.; SADDLER, J. Cellulose accesibility limits the effectiveness of minimum cellulase loading on the efficient hydrolysis of pretreated lignocellulosic substrates. **Biotechnology for Biofuels**, Riverside, v. 4, n. 3, p. 1-17, 2011.

ARAÚJO, G. C.; WANG, D. I. C. Production of biomass from enzymatic hydrolysate of agricultural waste. **Journal of Fermentation and Technology**, Nagoya, v. 58, p. 399-401, 1980.

ARCHED, D. G. Thermodynamic properties of synthetic sapphire (α -Al₂O₃) standard reference material 720 and the effect of temperature-scale differences on thermodynamic properties. **Journal of Physics Chemistry Reference Data**, Gaithersburg, v. 22, n. 6, p. 1441-1453, 1993.

ARORA, R.; MANISSERI, C.; LI, C.; ONG, M. D.; SCHELLER, H. V.; VOLGEL, K.; SIMMONS, B. A.; SINGH, S. Monitoring and analyzing process streams towards understanding ionic liquid pretreatment of switchgrass (*Panicumvirgatum* L). **BioEnergy Research**, Boston, v. 3, p. 134-145, 2010.

ARVANITOYANNIS, I. S. **Waste management for the food industries**. 1 ed. Boston: Academic Press, 2008. 400-750 p.

ASHOKKUMAR, M.; BHASKARCHARYA, R.; KENTISH, S.; LEE, J.; PALMER, M.; ZISU, B. The ultrasonic processing of dairy products - an overview. **Dairy Science Technology**, Rennes, v. 90, p. 147-168, 2010.

ASTM D1480. Standard test method for density and relative density (Specific Gravity) of viscous materials by bingham pycnometer. West Conshohocken: ASTM International. 2012. p.1-7.

ASTM E1269. Standard test method for determining specific heat capacity by differential scanning calorimetry. West Conshohocken: ASTM International. 2005.

BAIG, M. M. V.; BAIG, M. L. B.; BAIG, M. I. A.; MAJEDA, Y. Saccharification of banana agro-waste by cellulolytic enzymes. **African Journal of Biotechnology**, Abraka, v. 3, n. 9, p. 447-450, 2004.

BANERJEE, P.; SINGH, V. S.; CHATTOPADHYAY, K.; CHANDRA, P. C.; SINGH, B. Artificial neural network model as a potential alternative for groundwater salinity forecasting. **Journal of Hydrology**, Stuttgart, v. 398, p. 212-220, 2011.

BANTLE, M.; EIKEVIK, T. M. Parametric study of high-intensity ultrasound in the atmospheric freeze drying of peas. **Drying Technology**, Kowloon, v. 29, p. 1230-1239, 2011.

BANTLE, M.; HANSSLER, J. Ultrasonic convective drying kinetics of clipfish during the initial drying period. **Drying Technology**, Kowloon, v. 31, p. 1307-1316, 2013.

BARAT, J. M.; GRAU, R.; IBÁÑEZ, J. B.; PAGAN-MORENO, M. J.; FLORES, M.; TOLDRÁ, F.; FITO, P. Accelerated processing of dry-cured ham. Part I. Viability of the use of brine thawing/salting operation. **Meat Science**, Cowra, v. 72, p. 757-765, 2006.

BELLEVAL, J.-F.; POTEL, C.; GATIGNOL, P. Equations of propagation. In: BRUNEAU, M.; POTEL, C. eds. **Materials and acoustic handbook**. 1 ed. New York: WILEY, 2009. 1-28 p.

BENTSEN, N. S.; THORSEN, BO. J.; FELBY, C. Energy, feed and land-use balances of refining winter wheat to ethanol. **Biofuels Bioproducts & Biorefining**, Michigan, v. 3, p. 521-533, 2009.

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

BJERRE, A. B.; OLESEN, A. B.; FERNQVIST, T.; PLÖGER, A.; SCHMIDT, A. S. Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 49, n. 5, p. 568-577, 1996.

BOUALLAGUI, H. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. **Process Biochemistry**, Vandoeuvre-les-Nancy, v. 40, n. 3-4, p. 989-995, 2005.

BOYER, P. D. **The enzymes**. 3 ed. New York: Academic Press, 1971. 543-600 p.

BRENNEN, C. E. **Cavitation and bubble dynamics**. San Diego: Academic Press, 1995. 1-247 p.

BRENT-HAMMOND, J.; EGG, R.; DIGGINS, D.; COBLE, C. G. Alcohol from bananas. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 56, p. 125-130, 1996.

BRIONES, R.; SERRANO, L.; SEQUEIROS, A.; LABIDI, J. Influence of microwave heating on chemical properties of liquefied lignocellulosic residues. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Austin, v. 52, p. 2755-2761, 2013.

BUSSEMAKER, M. J.; ZHANG, D. Effect of ultrasound on lignocellulosic biomass as a pretreatment for biorefinery and biofuel applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Austin, v. 52, p. 3563-3580, 2013.

CÁRCEL, J. A. **Influencia de los ultrasonidos de potencia en procesos de transferencia de materia**. 2003. 1-344. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

CÁRCEL, J. A.; BENEDITO, J.; BON, J.; MULET, A. High intensity ultrasound effects on meat brining. **Meat Science**, Cowra, v. 76, p. 611-619, 2007a.

CÁRCEL, J. A.; BENEDITO, J.; ROSELLÓ, C.; MULET, A. Influence of ultrasound intensity on mass transfer in apple immersed in a sucrose solution. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 78, p. 472-479, 2007b.

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

CASTELL-PALOU, A.; VÁQUIRO, H. A.; CÁRCEL, J. A.; ROSSELLÓ, C.; FEMENIA, A.; SIMAL, S. Mathematical Modeling of Moisture Distribution and Kinetics in Cheese Drying. **Drying Technology**, Singapore, v. 30, n. 11-12, p. 1247-1255, 2012.

CEVIK, A. Unified formulation for web crippling strength of cold-formed steel sheeting using stepwise regression. **Journal of Constructional Steel Research**, Guildford, v. 63, n. 10, p. 1305-1316, 2007.

CHANG, V.; HOLTZAPPLE, M. T. Fundamentals factors affecting biomass enzymatic reactivity. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Duluth, v. 84-86, n. 1-9, p. 5-37, 2000.

CHANG, V.; NAGWANI, M.; KIM, C. H.; HOLTZAPPLE, M. T. Oxidative lime pretreatment of high-lignin biomass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Riverside, v. 94, p. 1-28, 2001.

CHAYJAN, R. A.; ESNA-ASHARI, M. Comparison between artificial neural networks and mathematical models for equilibrium moisture content estimation in raisin.

Agricultural Engineering International: the CIGR Journal, Beijing, v. 12, n. 1, p. 1-14, 2010.

CHEN, Y.; SHI, R.; SHU, S.; GAO, W. Ensemble and enhanced PM₁₀ concentration forecast model based on stepwise regression and wavelet analysis. **Atmospheric Environment**, Norwich, v. 74, p. 346-359, 2013.

COBUS, L. A. E. B.; ROSS, K. A.; SCANLON, M. G.; PAGE, J. H. Comparison of ultrasound velocities in dispersive and nondispersive food materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 55, p. 8889-8895, 2007.

COLLAZO, J.; PAZÓ, J. A.; GRANADA, E.; SAAVEDRA, Á.; EGUÍA, P. Determination of the specific heat of biomass materials and the combustion energy of coke by DSC analysis. **Energy**, Aalborg, v. 45, p. 746-752, 2012.

COLUSSI, F.; GARCIA, W.; ROSSETO, F. R.; MELLO, B. L. S.; NETO, M. O.; POLIKARPOV, I. Effect of pH and temperature on the global compactness, structure, and activity of cellobiohydrolase Cel7A from *Trichoderma harzianum*. **European Biophysics Journal**, Oxford, v. 41, p. 89-98, 2012.

DA PORTO, C.; PORRETTO, E.; DECORTI, D. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 20, p. 1076-1080, 2013.

DA-WEN, S. **Emerging technologies for food processing**. 1 ed. San Diego: Elsevier, 2005. 325-350 p.

DAGNINO, E. P.; CHAMORRO, E. R.; ROMANO, S. D.; FELISSIA, F. E.; AREA, M. C. Optimization of the pretreatment of *Prosopis nigra* sawdust for the production of fermentable sugars. **Bioresources**, Raleigh, v. 8, n. 1, p. 499-514, 2013.

DIAS, M. O. S.; MODESTO, M.; ENSINAS, A. V.; NEBRA, S. A.; MACIEL FILHO, R.; ROSSELL, E. V. Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. **Energy**, Aalborg, v. 36, p. 3691-3709, 2011.

DUMITRIU, S. **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**. 1 ed. New York: Marcel Dekker, 2005. 1-1223 p.

EL HAGE, R.; BROSSE, N.; SANNIGRAHI, P.; RAGAUSKAS, A. Effects of process severity on the chemical structure of miscanthus ethanol organosolv lignin. **Polymer Degradation and Stability**, Aubière, v. 95, n. 6, p. 997-1003, 2010.

ESFAHANI, M. R.; AZIN, M. Pretreatment of sugar cane bagasse by ultrasound energy and dilute acid. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, Malden, v. 7, p. 274-278, 2012.

ESSIEN, J. P.; AKPAN, E. J.; ESSIEN, E. P. Studies on mould growth and biomass production using waste banana peel. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 96, p. 1451-1456, 2005.

FAHY, F. **Foundations of Engineering Acoustics**. 1 ed. San Diego: Elsevier, 2001. 1-465 p.

FAOSTAT. World banana production. In FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (Ed.) 2011. p.1.

FAOSTAT. World banana production. In FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (Ed.) 2013. p.1.

FENG, H.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; WEISS, J. **Ultrasound technologies for food and bioprocessing**. New York: Springer, 2011. 1-678 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood - chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 1-613 p.

FOX, P.; SMITH, P. P.; SAHI, S. Ultrasound measurements to monitor the specific gravity of food batters. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 65, n. 3, p. 317-324, 2004.

GALLEGO-JUÁREZ, J. A. Macrosonics: phenomena, transducers and applications. **Revista de Acústica**, Madrid, v. 33, n. 3-4, p. 36-42, 2002.

GALLEGO-JUÁREZ, J. A.; RODRIGUES, G.; ACOSTA, V.; RIERA, E. Power ultrasonic transducers with extensive radiators for industrial processing. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 17, p. 953-964, 2010.

GALLEGO-JUÁREZ, J. A.; RODRIGUES, G.; GAETE, L. An ultrasonic transducer for high-power applications in gases. **Ultrasonics**, South Africa, v. 16, p. 267-271, 1978.

GALLEGO-JUÁREZ, J. A.; RODRÍGUEZ-CORRAL, G.; GÁLVEZ-MORALEDA, J. C.; YANG, T. S. A new high-intensity ultrasonic technology for food dehydration. **Drying Technology**, Kowloon, v. 17, n. 3, p. 597-608, 1999.

GARCIA-NOGUERA, J.; OLIVEIRA, F. I. P.; GALLÃO, M. I.; WELLER, C. L.; RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N. Ultrasound-assisted osmotic dehydration of strawberries: effect of pretreatment and ultrasound frequency. **Drying Technology**, Hong Kong, v. 28, p. 294-303, 2010.

GARCIA-PEREZ, J. V.; CÁRCEL, J. A.; SIMAL, S.; GARCÍA-ALVARADO, M. A.; MULET, A. Ultrasonic intensification of grape stalk convective drying: kinetic and energy efficiency. **Drying Technology**, Kowloon, v. 31, p. 942-950, 2013.

GHAFOOR, K.; CHOI, Y. H.; JEON, J. Y.; JO, I. H. Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds, antioxidants, and anthocyanins from grape (*Vitis vinifera*) seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 57, p. 4988-4994, 2009.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. **Energy policy**, East Sussex, v. 36, p. 2086-2097, 2008.

GONG, G.; LIU, D.; HUANG, Y. Microwave-assisted organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice straw. **Biosystems Engineering**, Herts, v. 107, p. 67-73, 2010.

GOODENOUGH, A. E.; HART, A. G.; STAFFORD, R. Regression with empirical variable selection: description of a new method and application to ecological datasets. **Plos One**, San Francisco, v. 7, n. 3, p. 1-10, 2012.

GOU, P.; COMAPOSADA, J.; ARNAU, J. NaCl content and temperature effects on moisture diffusivity in the gluteus medius muscle of pork ham. **Meat Science**, Cowra, v. 63, n. 1, p. 29-34, 2003.

GUITTONNEAU, F.; ABDELOUAS, A.; GRAMBOW, B.; HUCLIER, S. The effect of high power ultrasound on an aqueous suspensions of graphite. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 17, p. 391-398, 2010.

GUYLÈNE, A.; BERTHE, P.; FAHRASMANE, L. Bananas, raw materials for making processing food products. **Trends in Food Science & Technology**, Norwich, v. 20, p. 1-14, 2009.

HAN, M.; CHOI, G.-W.; KIM, Y.; KOO, B.-C. Bioethanol production by miscanthus as a lignocellulosic biomass: focus on high efficiency conversion to glucose and ethanol. **Bioresources**, Raleigh, v. 6, n. 2, p. 1939-1953, 2011.

HARVEY, E.; LOOMIS, A. The destruction of luminous bacteria by high frequency sound waves. **Journal of Bacteriology**, Washington, v. 17, p. 373-379, 1929.

HEIKKOLA, E.; LAITINEN, M. Model-based optimization of ultrasonic transducers. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 12, p. 53-57, 2005.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 100, p. 10-18, 2009.

HODNETT, M.; ZEQUIRI, B. A strategy for the development and standardisation of measurement methods for high power/cavitation ultrasonic fields: review of high power field measurement techniques. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 4, p. 273-288, 1997.

HOLTZAPPLE, M. T. Chapters cellulose, hemicellulases, and lignin. In: MACRAE, R.; ROBINSON, R. K.; SADLER, M. J. eds. **Encyclopedia of Food Science, Food Technology, and Nutrition**. 1 ed. London: Academic Press, 1993. 2731-2738 p.

HON, D. N.-S. **Chemical modification of lignocellulosic materials**. 1 ed. New York: Marcel Dekker, 1996. 3-50 p.

HOOGWIKJ, M.; FAAIJ, A.; VAN DE BROEK, R.; BERNDDES, G.; GIELEN, D.; TURKENBURG, W. Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy. **Biomass and Bioenergy**, Aberdeen, v. 25, p. 119-133, 2003.

HOSSAIN, M. B.; TIWARI, B. K.; GANPOPADHYAY, N.; O'DONNELL, C. P.; BRUNTON, N. P.; RAI, D. K. Ultrasonic extraction of steroidal alkaloids from potato peel waste. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 21, p. 1470-1476, 2014.

HU, Z. H.; WEN, Z. Y. Enhancing enzymatic digestibility of switch by microwave-assisted alkali pretreatment. **Biochemical Engineering Journal**, Manchester, v. 38, p. 369-378, 2008.

HUANG, Y.; KANGAS, L. J.; RASCO, B. A. Applications of artificial neural networks (ANNs) in food science. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Amherst, v. 47, p. 113-126, 2007.

HUANG, Y.-B.; FU, Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts. **Green Chemistry**, London, v. 15, p. 1095-1111, 2013.

JAMBRAK, A. R.; LELAS, V.; HERCEG, Z.; BANDANJAK, M.; BATUR, V.; MUZA, M. Advantages and disadvantages of high ultrasound application in the dairy industry. **Mljekarstvo**, Zagreb, v. 59, n. 4, p. 267-281, 2009.

JAYASOORIYA, S. D.; TORLEY, P. J.; D'ARCY, B. R.; BHANDARI, B. R. Effect of high power ultrasound and ageing on the physical properties of bovine *Semitendinosus* and *Longissimus muscles*. **Meat Science**, New South Wales, v. 75, p. 628-639, 2007.

JEFFRIES, T. W. Biodegradation of lignin and hemicelluloses. In: RATLEDGE, C. ed. **Biochemistry of microbial degradation**. 1 ed. Amsterdam: Kluwer Academic Publishers, 1994. 233-277 p.

KABEL, M. A.; BOS, G.; ZEEVALKING, J.; VORAGEN, A. G. J.; SCHOLS, H. A. Effect of pretreatment severity on xylan solubility processing of selected lignocellulosic materials. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 98, p. 2034-2042, 2007.

KENTISH, S.; ASHOKKUMAR, M. The physical and chemical effects of ultrasound. In: FENG, H.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; WEISS, J. eds. **Ultrasound technologies for food and bioprocessing**. New York: Springer, 2011. 1-13 p.

KHANEL, S. K.; MONTABO, M.; LEEUWEN, J.; SRINIVASAN, G.; GREWELL, D. Ultrasound enhanced glucose release from corn in ethanol plants. **Biotechnology and Bioengineering**, Berkeley, v. 98, p. 978-985, 2007.

KIM, I.; HAN, J.-I. Optimization of alkaline pretreatment conditions for enhancing yield of rice straw by response surface methodology. **Biomass and Bioenergy**, Aberdeen, v. 46, p. 210-217, 2012.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry**. 1 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 1-50 p.

KNORR, D.; ZENKER, M.; HEINZ, V.; LEE, D. Applications and potential of ultrasonics in food processing. **Trends in Food Science & Technology**, Norwich, v. 15, p. 261-266, 2004.

KONTTURI, E. J. **Surface chemistry of cellulose: from natural fibres to model surfaces**. 1 ed. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005. 10-40 p.

KOROSI, G.; KOVATS, E. S. Density and surface tension of 83 organic liquids. **Journal of Chemical Engineering Data**, Notre Dame, v. 26, p. 323-332, 1981.

KRÄSSIG, H.; SCHURZ, J.; STEADMAN, R. G.; SCHLIEFER, K.; ALBRECHT, W.; MOHRING, M.; SCHLOSSER, H. Cellulose. In: VERLAG, C. ed. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 5 ed. New York: WILEY-VCH, 2007. 375-417 p.

KUMAR, D.; MURTHY, G. S. Stochastic molecular model of enzymatic hydrolysis of cellulose for ethanol production. **Biotechnology for Biofuels**, London, v. 6:63, p. 1-20, 2013.

KUMAR, P.; BARRET, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Austin, v. 48, n. 8, p. 3713-3729, 2009.

KUMAR, P.; BARRET, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. Pulsed electric field pretreatment of switchgrass and wood chip species for biofuel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Austin, v. 50, n. 19, p. 10996-11001, 2011.

KUMAR, R.; WYMAN, C. Cellulase adsorption and relationship to features of corn stover solids produced by leading pretreatments. **Biotechnology and Bioengineering**, Berkeley, v. 130, p. 252-267, 2009a.

KUMAR, R.; WYMAN, C. Effect of additives on the digestibility of corn stover solids following pretreatment by leading technologies. **Biotechnology and Bioengineering**, Berkeley, v. 102, p. 1544-1557, 2009b.

KUNDU, T. **Ultrasonic nondestructive evaluation: engineering and biological material characterization**. 1 ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2004. 100-180 p.

KUTTRUF, H. **Ultrasonics: fundamentals and applications**. 1 ed. London: Elsevier, 1991. 1-453 p.

KYUNG-YOUNG, J. Applications of nonlinear ultrasonics to the NDE of material degradation. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, London, v. 47, p. 540-549, 2000.

LANGAN, P.; GNANAKARAN, S.; RECTOR, K. D.; PAWLEY, N.; FOX, D. T.; CHO, D. W.; HAMMEL, K. E. Exploring new strategies for cellulosic biofuels production. **Energy & Environmental Sciences**, Cambridge, v. 4, p. 3820-3833, 2011.

LASHKARBOLOOKI, M.; SHAFIPOUR, Z. S.; HEZAVE, A. Z. Trainable cascade-forward back-propagation network modeling of spearmint oil extraction in a packed bed using SC-CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, Blacksburg, v. 73, p. 108-115, 2013.

LASHKARBOLOOKI, M.; SHAFIPOUR, Z. S.; HEZAVE, A. Z.; FARMANI, H. Use of artificial neural networks for prediction of phase equilibria in the binary system containing carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, Blacksburg, v. 75, p. 144-151, 2013.

LEE, J. Y.; KIM, Y. S.; UM, B. H.; OH, K. Pretreatment of *laminaria japonica* for bioethanol production with extremely low acid concentration. **Renewable Energy**, Brighton, v. 54, p. 196-200, 2013.

LEMPRIERE, B. M. **Ultrasound and elastic waves: frequently asked questions**. 1 ed. New York: Academic Press, 2002. 1-265 p.

LENG, X.; ZHANG, L.; HUANG, M.; XU, X.; ZGOU, G. Mass transfer dynamics during high pressure brining of chicken breast. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 118, p. 296-301, 2013.

LEONG, T.; ASHOKKUMAR, M.; KENTISH, S. The fundamental of power ultrasound - a review. **Acoustics Australia**, Oyster Bay - Australia, v. 39, n. 2, p. 54-63, 2011.

LESMANA, S. O.; FEBRIANA, N.; SOETAREDJO, F. E.; SUNARSO, J.; ISMADJI, S. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, Manchester, v. 44, p. 19-41, 2009.

LI, H.; ZHAO, C.; GOU, Y.; AN, K.; DING, S.; WANG, Z. Mass transfer evaluation of ultrasonic osmotic dehydration of cherry in sucrose and salt solutions. **International Journal of Food science and Technology**, Christchurch, v. 47, p. 954-960, 2012.

LIESEBACH, J.; LIM, M.; RADES, T. Determination of unfrozen matrix concentrations at low temperatures using stepwise DSC. **Thermochimica Acta**, Rostock, v. 411, p. 43-51, 2004.

LIU, Y.; GONG, G.; ZHANG, J.; JIA, S.; LI, F.; WANG, Y.; WU S. Response surface optimization of ultrasound-assited enzymatic extraction polyssaharides from *Lycium barbarum*. **Carbohydrate Polymers**, Worchester, v. 110, p. 278-284, 2014.

LUQUE DE CASTRO, M. D.; CAPOTE, F. P. **Analytical applications of ultrasound**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 1-33 p.

MACRELLI, S.; MOGENSEN, J.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of 2 nd generation bioethanol production form sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process. **Biotechnology for Biofuels**, London, v. 5, n. 22, p. 1-18, 2012.

MAGILL, J.; CAPERAN, P.; SOMER, J.; RICHTER, K.; FOURCAUDOT, S.; BARRAUX, P.; GALLEGO-JUÁREZ, J. A.; SARABIA, E. R. F.; RODRIGUEZ-CORRAL, G. Characteristics of an electro-acoustic precipitator (EAP). **Journal of Aerosol Science**, Seoul, v. 23, p. S803-S806, 1992.

MANCIER, V.; LECLERCQ, D. New flowmetric measurement methods of power dissipated by an ultrasonic generator in an aqueous medium. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 14, p. 99-106, 2007.

MARGULIS, I. M.; MARGULIS, M. A. Measurement of acoustic power in studying cavitation processes. **Acoustical Physics**, Moscow, v. 51, n. 6, p. 695-704, 2005.

MARTIN, K.; RAMNARINE, K. Physics. In: HOSKINS, P.; MARTIN, K.; THRUSH, A. eds. **Diagnostic ultrasound: physics and equipment**. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 1-276 p.

MARTINI, S.; BERTOLI, C.; HERRERA, M. L.; NEESON, I.; MARANGONI, A. Attenuation of ultrasonic waves: influence of microstructure and solid fat content. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Madison, v. 82, n. 5, p. 319-328, 2005.

MASARIN, F.; GURPILHARES, D. B.; BAFFA, D. C. F.; BARBOSA, M. H. P.; CARVALHO, W.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Chemical composition and enzymatic digestibility of sugarcane clones selected for varied lignin content. **Biotechnology for Biofuels**, Riverside, v. 4, n. 55, p. 1-10, 2011.

MASON, T. J. Power ultrasound in food processing. In: POVEY, M. J. W.; MASON, T. J. eds. **Ultrasound in food processing**. Londres: Springer, 1998. 105-127 p.

MASON, T. J. Large scale sonochemical processing: aspiration and actuality. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 7, n. 4, p. 145-149, 2000.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. **Applied sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry and processing**. 1 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 1-282 p.

MASON, T. J.; RIERA, E.; VERCET, A.; LOPEZ-BUESA, P. Application of ultrasound. In: DA-WEN, S. ed. **Emerging technologies for food processing**. San Diego: Elsevier Academic Press, 2005. 323-351 p.

MASUKO, T.; MINAMI, A.; IWASAKI, N.; MAJIMA, T.; NISHIMURA, S.-I.; LEE, Y. C. Carbohydrate analysis by a phenol-sulfuric acid method in microplate format. **Analytical Biochemistry**, Bethesda, v. 339, n. 1, p. 69-72, 2005.

MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic characterization of food and drinks: principles, methods and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Amherst, v. 37, n. 1, p. 1-46, 1997.

MCLEAN, J. R.; MORTIMER, A. J. A cavitation and free radical dosimeter for ultrasound. **Ultrasound in Medicine and Biology**, Cincinnati, v. 14, n. 1, p. 59-64, 1988.

MCMILLAN, J. D. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: HIMMEL, M. E.; BAKER, J. O.; OVEREND, R. P. eds. **Enzymatic conversion of biomass for fuels production**. 1 ed. Washington: American Chemical Society, 1994. 292-324 p.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 522-550, 2012.

MERINO, S. T.; CHERRY, J. Progress and challenges in enzyme development for biomass utilization. In: SHEPER, T.; OLSSSEN, L. eds. **Biofuels: advances in biochemical engineering**. 1 ed. Berlin: Springer, 2007. 95-120 p.

MILAGRES, A. M. F.; CARVALHO, W.; FERRAZ, A. Topochemistry, porosity and chemical composition affecting hydrolysis of lignocellulosic materials. In: BACKERIDE, M. S.; GOLDMAN, G. H. eds. **Routes to cellulose ethanol**. 1 ed. New York: Springer, 2011. 40-53 p.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.

MOERS, E. M.; VIEIRA, A. C.; FERNANDES, D. M.; SOUZA, S. N. M. e BARICCATTI. **Caracterização da biomassa residual proveniente de resíduos agrícolas**

para geração de energia. Congresso Latino Americano de Suinocultura e Sustentabilidade Ambiental. Foz do Iguaçu, 2011.

MONTALBO-LOMBOY, M.; JOHNSON, L.; KHANAL, S. K.; VAN LEEUWEN, J. H.; GREWELL, D. Sonification of sugary-2 corn: a potential pretreatment to enhance sugar release. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 101, p. 351-358, 2010.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M. T.; LADISH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 96, p. 673-686, 2005.

MOTHIBE, K. J.; ZHANG, M.; NSOR-ATINDANA, J.; WANG, Y.-C. Use of ultrasound pretreatment in drying of fruits: drying rates, quality attributes, and shelf life extension. **Drying Technology**, Kowloon, v. 29, p. 1611-1621, 2011.

MULET, A.; BENEDITO, J.; BON, J.; SANJUÁN, N. Low intensity ultrasonics in food technology. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 5, n. 4, p. 285-297, 1999.

MULET, A.; CÁRCEL, J. A.; BENEDITO, J.; ROSELLÓ, C.; SIMAL, S. Ultrasonic mass transfer enhancement in food processing. In: WELTI-CHANES, J.; VÉLEZ-RUIZ, J.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. eds. **Transport phenomena in food processing**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2003. 265-277 p.

NALAJARA, V. S.; MOHOLKAR, V. S. Investigations in the physical mechanism of sonocrystallization. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 18, n. 1, p. 345-355, 2011.

NASSAR, R.; CHOU, S. T. Stochastic analysis of stepwise cellulose degradation. **Chemical Engineering Science**, Brisbane, v. 46, n. 7, p. 1651-1657, 1991.

NEPPIRAS, E. A. **Motional feedback systems for ultrasonic transducers**. Ultrasonics International Conference Procedures. London, 1971.

NIKOLIC, S.; MOJOVIC, L.; RAKIN, M.; PEJIN, D.; PEJIN, J. Ultrasound-assisted production of bioethanol by simultaneous saccharification and fermentation of corn meal. **Food Chemistry**, Reading, v. 122, p. 216-222, 2010.

NOWACKA, M.; TYLEWICZ, U.; LACHI, L.; DALLA ROSA, M.; WITROWA-RAJCHERT, D. Effect of ultrasound treatment on the water state of kiwifruit during osmotic dehydration. **Food Chemistry**, Reading, v. 144, p. 18-25, 2014.

OBAMA, P.; RICOCHON, G.; MUNIGLIA, L.; BROSSE, N. Combination of enzymatic hydrolysis and ethanol organosolv pretreatments: effect on lignin structures, delignification yields and cellulose-to-glucose conversion. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 112, p. 156-163, 2012.

OLSEN, C.; ARANTES, V.; SADDLER, J. The use of predictive models to optimize sugar recovery obtained after the steam pre-treatment of softwoods. **Biofuels Bioproducts & Biorefining**, v. 6, p. 534-548, 2012.

OROZCO, A.; AHMAD, M.; ROONEY, D.; WALKER, G. Dilute acid hydrolysis of cellulose and cellulosic bio-waste using a microwave reactor system. **Trans IChemE**, London, v. 85, p. 446-449, 2007.

OUAJAI, S.; SHANKS, R. A. **Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments**. 89 ed. Brighton, 2005. 327-335 p.

OZUNA, C.; ÁLVAREZ-ARENAS, T. G.; RIERA, E.; CÁRCEL, J. A.; GARCIA-PEREZ, J. V. Influence of material structure on air-borne ultrasonic application in drying. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 21, p. 1235-1243, 2014.

PACHECO, T. F.; CARVALHO, F. B. P.; POLETO, C. M. e BELÉM, S. **Produção de etanol utilizando mandioca açucarada e híbrida**. XVIII Simpósio Nacional de Bioprocessos. Caxias do Sul, 2011.

PARK, N. D.; HELLE, S. S.; THRING, R. W. Combined alkaline and ultrasound pre-treatment of thickened pulp mill waste activated sludge for improved anaerobic digestion. **Biomass and Bioenergy**, Aberdeen, v. 46, p. 750-756, 2012.

PARVULESCU, A. N.; HAUSOUL, P. J. C.; BRUIJNINCX, P. C. A.; GEBBINK, R. J. M. K.; WECKHUYSEN, B. M. Synthesis of octyl-ethers of biomass-based glycols through two competitive catalytic routes: telomerization and etherification. **Catalysis Today**, Baton Rouge, v. 158, n. 1-2, p. 130-138, 2010.

PAZÓ, J. A.; GRANADA, E.; SAAVEDRA, Á.; EGUÍA, P.; COLLAZO, J. Uncertainty determination methodology, sampling maps generation and trend studies with biomass thermogravimetric analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Basel, v. 11, n. 10, p. 3660-3674, 2010a.

PAZÓ, J. A.; GRANADA, E.; SAAVEDRA, Á.; PATIÑO, D.; COLLAZO, J. Heterogenic solid biofuel sampling methodology and uncertainty associated with prompt analysis. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 11, n. 5, p. 2118-2133, 2010b.

PÉREZ, S.; MAZEAU, K. Conformations, structures, and morphologies of cellulose. In: DUMITRIU, S. ed. **Polyssaccharides: structural, diversity and functional versatility**. 1 ed. New York: Marcel Dekker, 1998. 41-69 p.

PESSOA-JR, A.; ROBERTO, I. C.; MENOSSE, M.; DOS-SANTOS, R. R.; ORTEGA-FILHO, S.; PENNA, T. C. V. Perspectives on bioenergy and Biotechnology in Brazil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Riverside, v. 121-124, p. 59-70, 2005.

PETOŠIĆ, A.; SVILAR, D.; IVANCEVIĆ, B. Comparison of measured acoustic power results gained by using three different methods on an ultrasonic low-frequency device. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 18, p. 567-576, 2011.

PETTERSEN, R. C. The chemical composition of wood. In: FENGEL, D.; WEGENER, G. eds. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. 1 ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 55-120 p.

PICOU, L.; BOLDOR, D. Thermophysical characterization of the seeds of invasive chinese tallow tree: importance for biofuel production. **Environmental Science & Technology**, Iowa, v. 46, p. 11435-11442, 2012.

PINJARI, D. V.; PANDIT, A. B. Cavitation milling of natural cellulose to nanofibrils. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 17, p. 845-852, 2010.

PUIG-ARNAVAT, M.; HERNÁNDEZ, A.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Artificial neural network models for biomass gasification in fluidized bed gasifiers. **Biomass and Bioenergy**, Aberdeen, v. 49, p. 279-289, 2013.

QI, B.; CHEN, X.; WAN, Y. Pretreatment of wheat straw by nonionic surfactant assisted dilute acid for enhancing enzymatic hydrolysis and ethanol production. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 101, p. 4875-4883, 2010.

RAGAINI, V.; PIROLA, C.; BORRELLI, S.; FERRARI, C.; LONGO, L. Simultaneous ultrasound and microwave new reactor: detailed description and energetic considerations. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 19, p. 872-876, 2012.

RAJENDRA, M.; JENA, P. C.; RAHEMAN, H. Prediction of optimized pretreatment parameters for biodiesel production using ANN and GA. **Fuel**, Shanxi, v. 88, p. 868-875, 2009.

RAKOTOARIVONINA, H.; HERMANT, B.; MONTHE, N.; RÉMOND, C. The hemicellulolytic enzyme arsenal of *thermobacillus xylanilyticus* depends on the composition of biomass used for growth. **Microbial Cell Factories**, Barcelona, v. 11, n. 159, p. 1-12, 2012.

RASO, J.; MAÑAS, P.; PAGÁN, R.; SALA, F. J. Influence of different factors on the output power transferred medium by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 5, p. 157-162, 1999.

RASTOGI, N. K. Opportunities and challenges in application of ultrasound in food processing. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Amherst, v. 51, p. 705-722, 2011.

REINHARD, M.; DREFAHL, A. **Handbook for estimating physicochemical properties of organic compounds**. 1 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999. 1-254 p.

REUSS, M.; BENKERT, S.; AEGERHARD, A.; MARTINA, P.; RAUSH, G.; RENTZELL, B. V.; SOGARI, N. Modelling and experimental investigation of a pilot plant for solar wood drying. **Solar Energy**, Tampa, v. 59, n. 4-6, p. 259-270, 1997.

RØDSRUD, G.; LERSCH, M.; SJÖDE, A. History and future of world's most advanced biorefinery in operation. **Biomass and Bioenergy**, Aberdeen, v. 46, p. 46-59, 2012.

SABAREZ, H. T.; GALLEGUO-JUAREZ, J. A.; RIERA, E. Ultrasonic-assisted convective drying of apple slices. **Drying Technology**, Kowloon, v. 30, p. 989-997, 2012.

SABLANI, S. S.; BAIK, O.-D.; MARCOTTE, M. Neural networks for predicting thermal conductivity of bakery products. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 52, p. 299-304, 2002.

SAHA, B. C. Hemicellulose bioconversion. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, Waukegan, v. 30, p. 279-291, 2003.

SANDGREN, M.; STÅHLBERG, J.; MITCHINSON, C. Structural and biochemical studies of GH family 12 cellulases: improved thermal stability, and ligand complexes. **Process in Biophysics and Molecular Biology**, Oxford, v. 89, p. 246-291, 2008.

SANTACATALINA, J. V.; CÁRCEL, J. A.; GARCIA-PEREZ, J. V.; MULET, A. Atmospheric freeze drying assisted by power ultrasound. **Materials Science and Engineering**, v. 42, p. 1-5, 2012.

SASMAL, S.; GOUD, V. V.; MOHANTY, K. Ultrasound assisted lime pretreatment of lignocellulosic biomass toward bioethanol production. **Energy & Fuels**, Newark, v. 26, p. 3777-3784, 2012.

SAWANT, S. S.; ANIL, A. C.; KRISHNAMURTHY, V.; GAONKAR, C.; KOLWALKAR, J.; KHANDEPARKER, L.; DESAI, D.; MAHULKAR, A. V.; RENADE, V. V.; PANDIT, A. B. Effect of hydrodynamic cavitation on zooplankton: a tool for disinfection. **Biochemical Engineering Journal**, Manchester, v. 42, p. 320-328, 2008.

SHAO-NI, S.; MING-FEI, L.; TONG-QI, Y.; FENG, X.; RUN-CANG, S. Sequential extractions and structural characterization of lignin with ethanol and alkali from bamboo (*Neosinocalamus affinis*). **Industrial Crops and Products**, St Martin d'Heres, v. 37, p. 51-60, 2012.

SIMAL, S.; BENEDITO, J.; SÁNCHEZ, E. S.; ROSELLÓ, C. Use of ultrasound to increase mass transport rates during osmotic dehydration. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 36, p. 323-336, 1998.

SÖDERSTRÖM, J.; PILCHER, L.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Two-step steam pretreatment of softwood by dilute H₂SO₄ impregnation for ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, Aberdeen, v. 24, p. 475-486, 2003.

SORIA, A. C.; VILLAMIEL, M. Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: a review. **Trends in Food Science & Technology**, Colney, v. 21, p. 323-331, 2010.

STILWELL, R. L.; MARKS, M. G.; SAFERSTEIN, L.; WISEMAN, D. M. Oxidized cellulose: chemistry, processing and medical applications. In: DOMB, A. J.; KOST, J.; WISEMAN, D. M. eds. **Handbook of biodegradable polymers**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2012. 1-16 p.

TADESSE, H.; LUQUE, R. Advances on biomass pretreatment using ionic liquids: an overview. **Energy & Environmental Sciences**, Cambridge, v. 4, p. 3913-3927, 2011.

TAO, Y.; ZHANG, Z.; SUN, D.-W. Experimental and modelling studies of ultrasound-assisted release of phenolics from oak into model wine. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 21, p. 1839-1848, 2014.

TELIS-ROMERO, J.; VÁQUIRO, H. A.; BON, J.; BENEDITO, J. Ultrasonic assessment of fresh cheese composition. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 103, n. 2, p. 137-146, 2011.

THORNEYCROFT, J.; BARNABY, S. W. Torpedo-boat destroyers. **Institution of Civil Engineers**, Oxford, v. 122, p. 51-103, 1895.

TOMA, M.; FUKUTOMI, S.; ASAKURA, Y.; KODA, S. A calorimetric study of energy conversion efficiency of a sonochemical reactor at 500 kHz for organic solvents. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 18, p. 197-208, 2011.

TOMA, M.; VINATORU, M.; PANIWNKY, L.; MASON, T. J. Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, Coventry, v. 8, p. 137-142, 2007.

UKITA, M.; IMAI, T.; HUNG, Y.-T. Food waste treatment. In: WANG, L. K.; HUNG, Y.-T.; LO, H. H.; YAPIJAKIS, C. eds. **Waste treatment in the food processing industry**. 1 ed. New York: Taylor and Francis Group, 2006. 1-29 p.

UNGUREAN, M.; FITIGAU, F.; PAUL, C.; URSOIU, A.; PETER, F. Ionic liquid pretreatment and enzymatic hydrolysis of wood biomass. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, Las Cruces, v. 52, p. 387-391, 2011.

VAN SOEST, P. J. Development of a comprehensive system of food analysis and its application to forage. **Journal of Animal Science**, Chicago, v. 26, p. 119-122, 1987.

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

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. **Fuel**, Shanxi, v. 105, p. 19-39, 2013.

VELÁSQUEZ-ARREDONDO, H. I.; RUIZ-COLORADO, A. A.; OLIVEIRA JR, S. Ethanol production process from banana fruit and its lignocellulosic residues: energy analysis. **Energy**, Aalborg, v. 35, p. 3081-3087, 2010.

VERCET, A.; LÓPEZ, P.; BURGOS, J. Free radial production by manothermosonication. **Ultrasonics**, New York, v. 36, p. 29-36, 1998.

VILKHU, K.; MANASSEH, R.; MAWSON, R.; ASHOKKUMAR, M. Ultrasonic recovery and modification of food ingredients. In: FENG, H.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; WEISS, J. eds. **Ultrasound technologies for food and bioprocessing**. 1 ed. New York: Springer, 2011. 345-368 p.

VON SCHENCK, A.; BERGLIN, N.; UUSITALO, J. Ethanol from nordic wood raw material by simplified alkaline soda cooking pre-treatment. **Applied Energy**, Västerås, v. 102, p. 229-240, 2013.

WALISZEWSKI, D.; STEPNIAK, I.; PIEKARSKI, H.; LEWANDOWSKI, A. Heat capacities of ionic liquids and their heats of solution in molecular liquids. **Thermochimica Acta**, Rostock, v. 433, p. 149-152, 2005.

WANG, Z. J.; ZHU, J. Y.; ZALESNY-JR, R. S.; CHEN, K. F. Ethanol production from poplar wood through enzymatic saccharification and fermentation by dilute acid and SPORL pretreatments. **Fuel**, Shanxi, v. 95, p. 606-614, 2012.

WILKINS, M. R. Effect of orange peel oil on ethanol production by *Zymomonas mobilis*. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 33, p. 538-541, 2009.

WOODINGS, C. A brief history of regenerated cellulosic fibres. In: WOODINGS, C. ed. **Regenerated cellulose fibres**. 1 ed. Boca Raton: Woodhead Publishing, 2001. 1-20 p.

WU, T.; ZIVANOVIC, S.; HAYES, D. G.; WEISS, J. Efficient reduction of chitosan molecular weight by high-intensity ultrasound: underlying mechanism and effect of process parameters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 56, p. 5112-5119, 2008.

XIANG, Q.; LEE, Y. Y.; PETTERSSON, P. O.; TORGET, R. W. Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of α -cellulose. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Riverside, v. 105-108, p. 505-517, 2003.

XU, Y.; ZHANG, L.; BAILINA, Y.; GE, Z.; DING, T.; YE, X.; LIU, D. Effects of ultrasound and/or heating on the extraction of pectin from grapefruit peel. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 126, p. 72-81, 2014.

YASUI, K. Fundamentals of acoustic cavitation and sonochemistry. In: PANKAJ; ASHOKKUMAR, M. eds. **Theoretical and experimental sonochemistry involving inorganic systems**. New York: Springer, 2011. 1-404 p.

YOUNG, F. R. **Cavitation**. London: McGraw-Hill, 1989. 1-418 p.

YU, L.; GIURGIUTIU, V. Multi-mode damage detection methods with piezoelectric wafer active sensors. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, Michigan, v. 20, p. 1329-1341, 2009.

YUNUS, R.; SALLEH, S. F.; ABDULLAH, N.; BIAK, D. R. A. Effect of ultrasonic pre-treatment on low temperature acid hydrolysis of oil palm empty fruit bunch. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 101, p. 9792-9796, 2010.

ZHANG, M.; SHUKLA, P.; AYYACHAMY, M.; PERMAUL, K.; SINGH, S. Improved bioethanol production through simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic agricultural waste by *Kluyveromyces marxianus* 6556. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, Athens, v. 26, p. 1041-1046, 2010.