

SIMEALI

IV Simpósio de Engenharia
de Alimentos

Engenharia: desenvolvimento,
modelagem, simulação, controle e
automação de processos e operações

3
Volume



A Cadeia Produtiva de
Alimentos e os Desafios
dos Novos Tempos

.....

Claudia Regina Vieira
Érika Endo Alves
Neide Judith Faria de Oliveira
Roberta Torres Careli

ORGANIZAÇÃO:

ICA
INSTITUTO
DE CIÊNCIAS
AGRÁRIAS

UFMG
UNIVERSIDADE FEDERAL
DE MINAS GERAIS

SIMEALI 4.0



SIMEALI

IV Simpósio de Engenharia
de Alimentos

**Engenharia: desenvolvimento,
modelagem, simulação, controle e
automação de processos e operações**

3
Volume



**A Cadeia Produtiva de
Alimentos e os Desafios
dos Novos Tempos**

.....

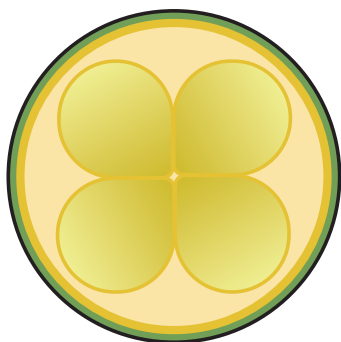
Claudia Regina Vieira
Érika Endo Alves
Neide Judith Faria de Oliveira
Roberta Torres Careli

ORGANIZAÇÃO:

ICA
INSTITUTO
DE CIÊNCIAS
AGRÁRIAS

UFMG
UNIVERSIDADE FEDERAL
DE MINAS GERAIS

SIMEALI 4.0



SIMEALI

IV Simpósio de Engenharia
de Alimentos

MONTES CLAROS, 11 A 13 DE AGOSTO DE 2021

INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

EDITORES:

Claudia Regina Vieira

Érika Endo Alves

Neide Judith Faria de Oliveira

Roberta Torres Careli

ORGANIZAÇÃO:

ICA
INSTITUTO
DE CIÊNCIAS
AGRÁRIAS

UFMG
UNIVERSIDADE FEDERAL
DE MINAS GERAIS

APOIO:



ISBN – 978-65-88389-09-6

Copyright © 2021 Claudia Regina Vieira, Érika Endo Alves,
Neide Judith Faria de Oliveira, Roberta Torres Careli.

Diagramadores: Claudia Regina Vieira e Priscylla Isis de Oliveira.

Fotografias: Claudia Regina Vieira

Direitos reservados dessa edição à
Claudia Regina Vieira, Érika Endo Alves,
Neide Judith Faria de Oliveira, Roberta Torres Careli.

Avenida Universitária, 1000
39 404 – 547 – Montes Claros, MG – Brasil
Tel: +55 38 2101 7710
Fax: +55 38 2101 7753
E-mail: organizacao.simeali@gmail.com
Web site: www.simeali.com

Todos os direitos reservados. A reprodução não autorizada dessa publicação,
no todo ou em parte, constitui violação do *copyright* (Lei nº 9.610/98).

Os conceitos emitidos neste e-book são de inteira responsabilidade dos autores.

1ª Edição - 2021

Vieira, Claudia Regina (org.).

V658e
2021 Engenharia: desenvolvimento, modelagem, simulação, controle e automação de processos e operações [recurso eletrônico] / Claudia Regina Vieira, Érika Endo Alves, Neide Judith Faria de Oliveira e Roberta Torres Careli (organizadoras). Montes Claros: ICA/UFMG, 2021.
120 p. : il.

Inclui referências.
ISBN: 978-65-88389-09-6

1. Modelagem -- Processos. 2. Processos de fabricação -- Automação. 3. Desenvolvimento sustentável. I. Alves, Érika Endo (org.). II. Oliveira, Neide Judith Faria de (org.). III. Careli, Roberta Torres (org.). III. Instituto de Ciências Agrárias da UFMG. V. Título.

CDU: 664

Apresentação

O IV SIMEALI - SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS teve como objetivo a busca por avanços na área de Ciência, Tecnologia e Engenharia de Alimentos, apresentando temas atuais relacionados à área, especialmente no que se refere à cadeia produtiva de alimentos, à Indústria 4.0 e aos desafios dos novos tempos.

O IV SIMEALI ocorreu entre os dias 11 e 13 de agosto de 2021, excepcionalmente no formato *online*, devido à pandemia da COVID-19, e contou com a participação da Comissão Organizadora, incluindo o Comitê científico, composta por trinta e quatro integrantes: quatorze docentes do ICA/UFMG; seis docentes/pesquisadores de diferentes instituições de Ensino e Pesquisa do Brasil (Embrapa Agroindústria de Alimentos, UERGS, UESB, USP e UFG); quatro servidores técnicos administrativos do ICA/UFMG; oito discentes de Graduação do ICA/UFMG e dois discentes de Pós-Graduação do ICA/UFMG.

Colaboraram com o Simpósio dezenove conferencistas de diferentes Instituições, na realização de seis palestras de temas variados – D.Sc. Fabiana Cunha Viana Leonelli (FZEA/USP), D.Sc. Fausto Makishi (ICA/UFMG), CEO Gabriel Alves Machado (FaçaAgora), Marta Duran Fernandez (Especialista em Tecnologia da Informação), D.Sc. Nilda de Fátima Ferreira Soares (UFV) e D.Sc. Uelinton Manoel Pinto (USP) – e na realização de treze minicursos: D.Sc. Alcinei Místico Azevedo (ICA/UFMG); D.Sc. Bárbara Santos (PADRONIZA); D.Sc. Christian Dias Cabacinha (ICA/UFMG); M.Sc. Deborah Lelis (UNIMONTES); D.Sc. Eduardo Spers (USP); D.Sc. Gabriela da Rocha Lemos Mendes (ICA/UFMG); Eng. Isabela Garcia (Nestlé); D.Sc. Junio Cota (ICA/UFMG); D.Sc. Mariana Zanatta; D.Sc. Rosires Deliza (Embrapa Agroindústria de Alimentos); M.Sc. Sabrina Ferreira (UNIMONTES); Eng. Verônica Rufato e Wilson Fogaça (Escola Yokoten).

Nesta edição, contamos com a participação de 366 congressistas inscritos, oriundos de diferentes localidades do Brasil e com a submissão de 105 trabalhos científicos, dos quais 92 foram aprovados e se encontram disponíveis neste *E-book*.

O processo de avaliação foi realizado via Plataforma Even3® e contou com a colaboração de 138 avaliadores de diferentes instituições de Ensino e Pesquisa do País, de subáreas diversificadas e afins às áreas de Ciência, Tecnologia e Engenharia de Alimentos.

O presente *E-book* está dividido em seis volumes, correspondentes às áreas temáticas: Biotecnologia de alimentos, tratamento e aproveitamento de subprodutos; Controle de qualidade: análise sensorial, química de alimentos e análise de alimentos; Engenharia: desenvolvimento, modelagem, simulação, controle e automação de processos e operações; Nutrição: alimentos e saúde, alimentos funcionais, fortificação de alimentos, rotulagem obrigatória; Segurança dos alimentos: microbiologia de alimentos, higiene em indústria de alimentos e toxicologia de alimentos; Tecnologia de alimentos: embalagens de alimentos, desenvolvimento e processamento de alimentos.

Os capítulos possuem como tema central os desafios enfrentados pela cadeia produtora de alimentos e representam o compartilhamento do conhecimento entre pesquisadores, professores, profissionais e acadêmicos de Cursos Técnicos, Graduação e Pós-Graduação das áreas de Ciência, Tecnologia e Engenharia de Alimentos, Nutrição, Ciências Agrárias e demais áreas afins da região Norte de Minas Gerais e demais regiões do Brasil.

Claudia Regina Vieira
Coordenadora do IV SIMEALI



Instituto de Ciências Agrárias
Foto: Cláudia Vieira
Novembro de 2021

Agradecimentos

Aos autores, por compartilharem os resultados de suas pesquisas e possibilitarem a publicação deste *E-book*.

Aos avaliadores, pelas correções, sugestões e contribuições valiosas para o aprimoramento dos trabalhos avaliados.

Aos apoiadores e patrocinadores, pela confiança depositada e pela concessão de recursos que viabilizaram a realização do IV SIMEALI.

À Organização, pelo trabalho árduo, comprometimento e dedicação na realização do evento.

A todos os inscritos no IV SIMEALI, razão principal de nossos esforços e dedicação para realizar o evento, mesmo que à distância.

Aos servidores do Setor de Informática do Instituto de Ciências Agrárias, em especial, ao servidor técnico administrativo Roberto Versiani Santos Júnior, pelo suporte providencial durante a realização do IV SIMEALI.

A todos que, de alguma uma forma, tornaram possível a realização do IV SIMEALI e, por conseguinte, a publicação deste *E-book*.

Nossos sinceros agradecimentos.

Claudia Regina Vieira
Coordenadora do IV SIMEALI

Érika Endo Alves
Subcoordenadora do IV SIMEALI

Instituto de Ciências Agrárias
Foto: Claudia Vieira
Novembro de 2021



Organização

Coordenação Geral

Claudia Regina Vieira – Docente (ICA/UFMG)

Érika Endo Alves – Docente (ICA/UFMG)

Comitê Científico

Alessandra Lopes de Oliveira - Docente (FZEA/USP)

Clarissa Damiani – Docente (UFG)

Cristiane Patrícia Oliveira – Docente (UESB)

Júnia Capua de Lima Novello - Docente (UERGS)

Maximiliano Soares Pinto – Docente (ICA/UFMG)

Neide Judith Faria de Oliveira – Docente (ICA/UFMG)

Roberta Torres Careli – Docente (ICA/UFMG)

Virgínia Martins da Matta – Pesquisadora (EMBRAPA Agroindústria de Alimentos)

Comissão Organizadora

Bruna Mara Aparecida de Carvalho Mesquita – Docente (ICA/UFMG)

Carla Adriana Ferreira Durães Pinheiro – Técnica (ICA/UFMG)

Caroline Liboreiro Paiva – Docente (ICA/UFMG)

Danielle Soares Malveira – Docente (FUNORTE)

Gabriela da Rocha Lemos Mendes – Docente (ICA/UFMG)

Hugo Calixto Fonseca – Técnico (ICA/UFMG)

Igor Viana Brandi – Docente (ICA/UFMG)

Janaína Teles de Faria – Docente (ICA/UFMG)

Juliana Pinto de Lima – Docente (ICA/UFMG)

Mariuze Loyanny Pereira Oliveira – Técnica (ICA/UFMG)

Milton Nobel Cano Chauca – Docente (ICA/UFMG)

Sandro Braga Soares – Técnico (ICA/UFMG)

Sérgio Henrique Souza Santos – Docente (ICA/UFMG)

William James Nogueira Lima – Docente (ICA/UFMG)

Comitê Discente

Aline Lopes Nascimento – Mestrado em Alimentos e Nutrição (ICA/UFMG)

Ane Caroline Silva – Graduação em Engenharia de Alimentos (ICA/UFMG)

Ana Flávia Dias Costa – Graduação em Engenharia de Alimentos (ICA/UFMG)

Caroline Batista dos Santos – Graduação em Engenharia de Alimentos (ICA/UFMG)

Fernanda Santos Barros – Graduação em Engenharia de Alimentos (ICA/UFMG)

Isabela Parolis Martins – Mestrado em Produção Animal (ICA/UFMG)

Lucélio Alves Marques Costa – Graduação em Engenharia de Alimentos (ICA/UFMG)

Maria Clara Orsine Lopes de Castro – Graduação em Engenharia de Alimentos (ICA/UFMG)

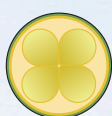
Maria Izabel de Jesus Viana – Graduação em Engenharia de Alimentos (ICA/UFMG)

Maria Luiza de Freitas Paiva – Graduação em Engenharia de Alimentos (ICA/UFMG)

Sumário

Volume 3 - Engenharia: desenvolvimento, modelagem, simulação, controle e automação de processos e operações

Capítulo 1	10 - 26
Modelagem matemática da reidratação de frutas secas comerciais: efeito do ultrassom e da temperatura. <i>Fernanda Rezende Abrahão; Jefferson Luiz Gomes Corrêa; Arley de Brito Magalhães Sousa; Renata Nepomuceno da Cunha.</i>	
Capítulo 2	27 - 41
Incorporação de óleo de abacate em margarinas usando algoritmo K-Means para avaliação das misturas binárias. <i>Lucas Dias Campos; Gerson de Freitas Silva Valente; Romilda Aparecida Bastos Monteiro Araújo.</i>	
Capítulo 3	42 - 58
Caracterização de criogéis sintetizados com poliacrilamida e mucilagem de ora-pro-nobis (<i>Pereskia aculeata</i> Miller). <i>Thamires Teixeira Valentim; Ana Cristina Freitas de Oliveira Meira; Isabelle Cristina Oliveira Neves; Mariana Oliveira Mendes; Jaime Vilela de Resende; Lizzy Ayra Alcântara Veríssimo.</i>	
Capítulo 4	59 - 73
Análise das inserções dos objetivos da Agenda 2030 nas práticas organizacionais de uma empresa familiar de Queijo Minas Frescal artesanal. <i>Laira Helena Telmo Rios; Amanda Freitas Lima de Almeida; Ilana Racowski.</i>	
Capítulo 5	74 - 88
Uso do <i>biospeckle laser</i> para estimativa da atividade de água (a_w) em alimentos. <i>Sérgio Henrique Silva; Isabelle Cristina Oliveira Neves; Natalia Leite Oliveira; Ana Paula Lima Ribeiro; Roberto Alves Braga Júnior; Jaime Vilela de Resende.</i>	
Capítulo 6	89 - 105
Simulação dos impactos ambientais da substituição do açúcar em uma formulação de geleia de umbu. <i>Ana Carolina de Jesus Oliveira; Luciano Brito Rodrigues; Bianca Araújo Santos; Priscilla Amaral Nascimento; Yara Gomes de Souza; Eder Júlio de Jesus.</i>	

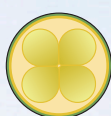


Partição de albumina sérica bovina em sistemas formados por polietilenoglicol (PEG) 4000 e 6000 g/mol + fosfato de potássio (K_2HPO_4) em diferentes temperaturas.

Matheus Firmino Jardim; Izabella Carvalho Batista Muniz; Leticia Tereza Ferla; Juliana Gomes Pimentel; Vanessa Santos Sampaio; Renata Cristina Ferreira Bonomo.



Instituto de Ciências Agrárias
Foto: Claudia Vieira
Novembro de 2021





01 Capítulo

*Modelagem matemática
da reidratação de frutas
secas comerciais:
efeito do ultrassom e
da temperatura*

Capítulo 1

Modelagem matemática da reidratação de frutas secas comerciais: efeito do ultrassom e da temperatura

Fernanda Rezende Abrahão*¹; Jefferson Luiz Gomes Corrêa²; Arley de Brito Magalhães Sousa³; Renata Nepomuceno da Cunha⁴

Resumo

Alimentos desidratados são usualmente reidratados por imersão em água ou vapor de água visando a restauração das suas propriedades originais. A reidratação de duas frutas secas comerciais (laranja e limão siciliano) foi estudada a partir da imersão em água durante 120 min nas temperaturas de 25, 40, 50 e 60 °C. A influência da energia ultrassônica no processo também foi avaliada à 25 °C, 40 kHz e 70 W. Quatro diferentes modelos matemáticos foram aplicados para o ajuste da cinética de reidratação: modelo empírico de Peleg, cinética de primeira ordem, distribuição de Weibull e equação de associação exponencial. Foi obtido bom ajuste entre os valores preditos e experimentais para todos os modelos. A dependência do coeficiente de difusividade com a temperatura de reidratação foi descrita pela relação de Arrhenius. A energia de ativação encontrada para a laranja foi de 31,9049 kJ/mol e 27,9096 kJ/mol para o limão siciliano. A reidratação com água na temperatura de 60 °C resultou em maior capacidade de reidratação, maior teor de umidade de equilíbrio e maiores coeficientes de difusividade. Os modelos matemáticos de Weibull e Peleg obtiveram maiores coeficientes de determinação (R^2) e menores valores de soma do erro quadrático (SSE), raiz quadrada média do erro (RMSE) e desvio médio relativo (E%), indicando melhor ajustamento.

Palavras-chave: Cinética de reidratação. Difusividade de água. Energia ultrassônica. Ganho de água.

Introdução

Tradicionalmente, os produtos desidratados são submetidos à reidratação, quer seja anterior ao seu consumo, quer seja na sua ingestão, em contato com a saliva. O produto também pode ser

¹Doutoranda, Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA/UFLA), Universidade Federal de Lavras (UFLA).

²Professor, Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA / UFLA), Universidade Federal de Lavras (UFLA).

³Estudante de graduação, Faculdade de Engenharia Química, Centro Universitário de Patos de Minas (UNIPAM).

⁴Professora, Faculdade de Engenharia Química, Centro Universitário de Patos de Minas (UNIPAM).

*E-mail para correspondência: fr_abrahao@hotmail.com



reidratado no preparo de sopas ou infusões de chás e bebidas. A reidratação é um complexo processo que visa a restauração das propriedades do alimento quando o mesmo se encontra em contato com água ou vapor de água. É composto por três processos simultâneos: absorção de água, inchaço e posterior lixiviação de solutos para a solução de reidratação (GARCÍA-SEGOVIA; ANDRÉS-BELLO; MARTÍNEZ-MONZÓ, 2011; MUJAFFAR; LOY, 2017). Diversos são os fatores que influenciam a reidratação de um alimento seco, interferindo significativamente na composição do tecido vegetal, como na redução da resistência da parede celular e a perda de solutos. Dentre estes fatores, incluem-se a temperatura e o tipo de secagem, o teor de umidade, e a sua composição química. (NOSHAD *et al.*, 2011; AKHIJAHANI; ARABHOSSEINI; KIANMEHR, 2017). Desse modo, o processo de reidratação pode ser considerado como uma medida do grau de degradação do alimento, ocasionada pelos métodos de secagem e pré-tratamentos (JUNQUEIRA; CORRÊA; MENDONÇA, 2017). Geralmente, se entende que o grau de reidratação é dependente do grau do dano celular e estrutural que ocorre com a secagem (BENSEDDIK *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2021). Apesar de grande importância, poucas publicações avaliaram o efeito dos métodos de secagem na cinética de reidratação de alimentos secos (GOULA; ADAMOPOULOS., 2009; NOSHAD *et al.*, 2011; ZURA *et al.*, 2013; OHACO *et al.*, 2015; DEMIRAY; TULEK, 2017; CHEN *et al.*, 2020; GHELLAM; KOCA, 2020; ROJAS; SILVEIRA; AUGUSTO, 2020).

A aplicação da energia ultrassônica é uma maneira inovativa de melhorar não só a secagem, mas também aumentar a transferência de massa em processos como a desidratação osmótica, a hidratação e a extração de compostos (CORRÊA *et al.*, 2015; RICCE *et al.*, 2016). Ao penetrarem na amostra, as ondas ultrassônicas afetam tanto a resistência interna quanto a externa, intensificando assim a transferência de massa do sistema, sem aquecer significativamente (MIANO; IBARZ; AUGUSTO, 2016; RICCE *et al.*, 2016). Um dos grandes benefícios desta tecnologia é o fato do processo poder ser executado em temperatura ambiente, com mínimo dano na textura e composição do produto (JAHANBAKHSI *et al.*, 2020). A reidratação assistida por ultrassom foi observada em alguns estudos na literatura, encontrando-se um aumento na eficiência da reidratação (ZHANG *et al.*, 2016; MIANO; SABADOTI; AUGUSTO, 2018; SHAFAEI; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI; KAMGAR, 2018).

Diversos modelos matemáticos podem ser aplicados para modelar e ajustar a transferência de massa durante a reidratação de alimentos, descrevendo a correlação matemática de dados experimentais e preditivos. Muitos modelos são baseados no modelo de difusão de Fick (NOSHAD *et al.*, 2011; BENSEDDIK *et al.*, 2019). Considerando as equações empíricas, o modelo de Peleg é baseado em um cálculo simples envolvendo dois parâmetros, que podem ser transformados em uma

relação linear (CONTRERAS; MARTÍN-ESPARZA; MARTÍNEZ-NAVARRETE, 2011). O modelo probabilístico de Weibull também tem grande aplicabilidade, devido à sua simplicidade e flexibilidade para estimar os parâmetros cinéticos (GARCÍA-SEGOVIA; ANDRÉS-BELLO; MARTÍNEZ-MONZÓ, 2011). Embora muitos estudos forneçam descrições matemáticas para o transporte de água nos alimentos, é importante notar que a transferência de água não pode ser considerada um processo simples. Além disso, diferentes alimentos terão diferentes cinéticas de reidratação devido à sua composição química e estrutura única (ZHANG *et al.*, 2016).

Assim, o presente trabalho teve como objetivo comparar o efeito da água associada à energia ultrassônica com a água sob diferentes temperaturas na reidratação de duas frutas secas comerciais, avaliando a cinética do processo por modelos matemáticos variados. Os resultados podem servir como ferramenta para o entendimento profundo dos fenômenos de transferência de massa durante o processo de reidratação

Material e Métodos

Laranja e limão siciliano desidratados foram obtidos no comércio local (Patos de Minas, MG, Brasil). O teor de umidade inicial das amostras foi determinado em triplicata em estufa a vácuo a 70 °C até peso constante (AOAC, 2011). Foram obtidos 0,199 kg de água/kg de matéria seca para a laranja e 0,147 kg de água/kg de matéria seca para o limão siciliano. As amostras apresentavam formato de disco com $5,0 \pm 0,6$ cm de diâmetro médio e $0,8 \pm 0,1$ cm de espessura média.

As amostras secas (aproximadamente 3,0 g) foram imersas em 200 mL de água destilada nas seguintes condições: temperatura ambiente (25 °C), banho ultrassônico (Modelo 033502, Quimis, São Paulo, Brasil), banho-maria (Modelo BM- 02, Kacil, Brasil) em três temperaturas: 40 °C, 50 °C e 60 °C. A evolução da umidade da amostra ao longo do tempo de reidratação foi determinada pelo balanço de massa, considerando a umidade das amostras secas e a massa registrada em cada período de reidratação. No uso de energia ultrassônica, as amostras foram colocadas em recipientes no fundo do banho ultrassônico de forma a serem submetidas às ondas de maior intensidade (MIANO; SABADOTI; AUGUSTO, 2018). Devido às limitações do aparelho, as seguintes condições operacionais foram fixadas: frequência de 40 kHz, potência de 70 W e temperatura de execução de 25 ± 5 °C.

Em intervalos de tempo pré-determinados, as amostras foram retiradas do líquido, colocadas em papel absorvente, para retirar o excesso de água, e pesadas. A evolução do peso das amostras foi realizada a cada 10 min por 120 min em balança analítica (Modelo ATX-224, Shimadzu). O processo



de reidratação foi realizado em temperatura constante e em quatro repetições. Tanto para o banho ultrassônico quanto para as demais temperaturas utilizadas, o teor de sólidos solúveis na solução de reidratação foi medido por meio de um refratômetro a fim de verificar a possibilidade de perda de sólidos durante o processo.

A solução matemática da segunda lei de Fick foi usada para determinar o coeficiente de difusão. A equação integrada para longos períodos foi aplicada, considerando uma geometria de placa infinita (Equação 1), representando o primeiro termo do desenvolvimento da série (Equação 2). Para resolver a equação, assumiu-se: teor de umidade uniforme, resistência externa desprezível ao calor e transferência de massa; coeficiente de difusão efetivo constante; sem encolhimento e inchaço (NOSHAD *et al.*, 2011; ZURA *et al.*, 2013).

$$X(t) = X_e + (X_o - X_e) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \cdot e \left(\frac{-Def f (2n+1)^2 \pi^2 t}{4 L^2} \right) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$X(t) = X_e + (X_o - X_e) \cdot \frac{8}{\pi^2} \cdot e \left(\frac{-Def f \cdot \pi^2 \cdot t}{4 L^2} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

em que D_{eff} é a difusividade efetiva (m^2/s), $X_{(t)}$ é o teor de umidade da amostra em base seca (kg de água/kg de amostra) no tempo t (min), X_o é o teor de umidade inicial (em bs), X_e é o teor de umidade de equilíbrio (em bs) e L é a metade da espessura da placa (m).

A relação entre a difusividade efetiva e a temperatura de reidratação pode ser estabelecida através da relação do tipo Arrhenius conforme mostrado abaixo (Equação 3) (NOSHAD *et al.*, 2011).

$$Def f = D_o \cdot e \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

onde D_o é o fator pré-exponencial do modelo de Arrhenius (m^2/s), E_a é a energia de ativação (J/mol), R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e T é a temperatura (K). Basicamente, a determinação da energia de ativação é obtida pela inclinação da linha $\ln D_{\text{eff}}$ versus $1/T$.

A cinética de reidratação foi ajustada usando o modelo Peleg (Equação 4) (PELEG, 1988), em que $X_{(t)}$ é o teor de umidade da amostra em base seca (kg água /kg amostra) no tempo t (min), X_o é o teor de umidade inicial (em bs), k_1 é a taxa de absorção de água e k_2 é o teor máximo de umidade após o tempo de reidratação.

$$X(t) = X_o + \frac{t}{k_1 + k_2 \cdot t} \quad (\text{Eq. 4})$$

Como o tempo de reidratação tende ao infinito, o teor de umidade de equilíbrio X_e (kg água/kg bs) é dado pela Equação 5.

$$X_e = X_o + \frac{1}{k_2} \quad (\text{Eq. 5})$$

A cinética de primeira ordem usada para ajustar os resultados do aumento da umidade ao longo do tempo foi expressa de acordo com a Equação 6 (GARCÍA-SEGOVIA; ANDRÉS-BELLO; MARTÍNEZ-MONZÓ, 2011).

$$X(t) = X_e - (X_e - X_o) \cdot e^{-k_r \cdot t} \quad (\text{Eq. 6})$$

em que $X(t)$ é o teor de umidade da amostra (em bs) no tempo t (min), X_o é o teor de umidade inicial (em bs), X_e é o teor de umidade de equilíbrio e k_r é a taxa de reidratação (1/min), determinada como a inclinação da curva de reidratação.

É muito difícil estabelecer o equilíbrio durante o processo de reidratação, pois muitas mudanças no alimento ocorrem quando o mesmo é imerso por longos períodos em água. Assim, neste processo, ao contrário da secagem, o teor de umidade de equilíbrio não pode ser determinado separadamente, sendo considerado um parâmetro adicional em alguns modelos matemáticos, como o modelo de Weibull (Equação 7) e a equação de associação exponencial (Equação 8) (GARCÍA-SEGOVIA; ANDRÉS-BELLO; MARTÍNEZ-MONZÓ, 2011; NOSHAD *et al.*, 2011).

$$X(t) = X_e + (X_o - X_e) \cdot e^{-\left(\frac{t}{B}\right)^A} \quad (\text{Eq. 7})$$

em que B (min) e A (sem dimensão) são os parâmetros de escala e formato, respectivamente.

$$X(t) = X_e \cdot [1 - e^{-H \cdot t}] \quad (\text{Eq. 8})$$

em que H é a constante cinética (1/min), $X(t)$ é o teor de umidade da amostra (em bs) no tempo t (min) e X_e é o teor de umidade de equilíbrio.

Para a análise dos dados experimentais, foram estimados os parâmetros das equações, correlacionando os modelos matemáticos aos dados experimentais, com a utilização da regressão não linear pelo método Quasi-Newton ao nível de 5% de significância, pelo *software Statistica*. A avaliação dos modelos aplicados baseou-se no maior coeficiente de determinação (R^2) e no menor valor do desvio médio relativo E (%) (Equação 9), em que m_i é o valor experimental, m_p é o valor predito e N é o tamanho da amostra. Outros parâmetros estatísticos como a soma do erro quadrático (SSE) (Equação 10) e a raiz quadrada média do erro (RMSE) (Equação 11) também foram usados para avaliar e comparar a qualidade do ajuste (NOSHAD *et al.*, 2011; KAVEH *et al.*, 2018).

$$E (\%) = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{|m_i - m_p|}{m_i} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$SSE = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (m_i - m_p)^2 \quad (\text{Eq. 10})$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (m_i - m_p)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 11})$$

Resultados e Discussão

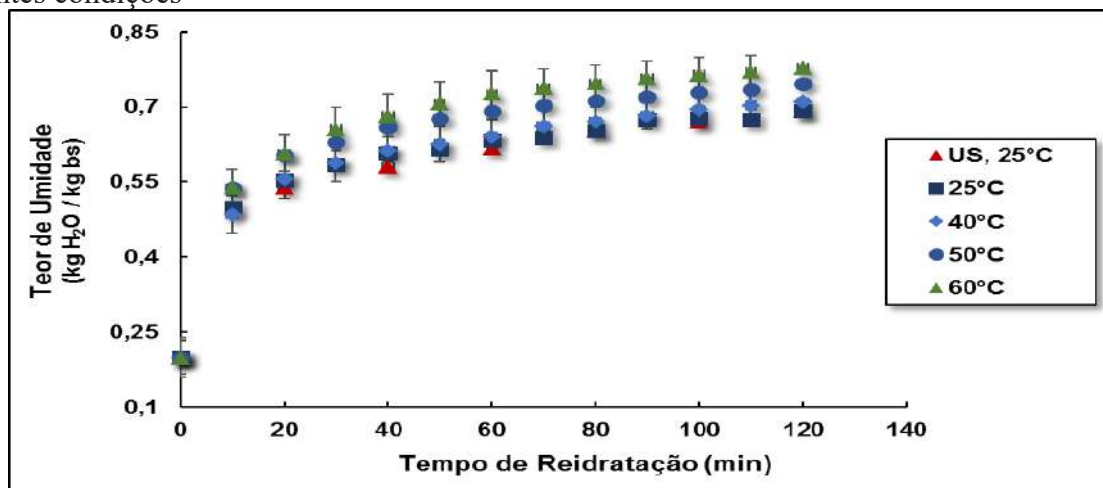
Em todas as condições de reidratação analisadas, observou-se visualmente que as amostras recuperaram parcialmente o aspecto de fruta fresca, com intensificação de sua cor, sem se desintegrar em pedaços na solução de reidratação. Para todas as amostras avaliadas, uma pequena mudança na cor da água foi observada visualmente, sugerindo pequena lixiviação de compostos solúveis da amostra, como pigmentos. As medições do teor de sólidos solúveis das soluções realizadas após o processo de reidratação indicaram perda mínima de sólidos, sem a necessidade de correção nos cálculos.

Como esperado, o teor de umidade das amostras aumentou à medida que o processo de reidratação se estendeu (Figuras 1 e 2). O ganho de água foi rápido nos primeiros minutos, sendo gradualmente estabelecido até o teor de umidade de equilíbrio quando a água preenche todos os poros, e a fruta obtém uma porcentagem considerável de sua umidade inicial (DEMIRAY; TULEK, 2017). Para a maioria das condições analisadas, observou-se que aproximadamente 70% da água total reidratada foi obtida após 60 min de processo. O aumento da absorção de água com a temperatura observado pode ser atribuído principalmente a mudanças na viscosidade e tensão superficial da água, causando possível colapso celular (MUJAFFAR; LOY, 2017; MIANO; SABADOTI; AUGUSTO, 2018). Além disso, temperaturas mais altas aceleram reações como a degradação de carboidratos da parede celular, facilitando a absorção de água e aumentando a capacidade de reidratação (MIANO; SABADOTI; AUGUSTO, 2018). Um efeito semelhante foi observado em estudos com limão seco (WANG *et al.*, 2018) e outras frutas e vegetais (KROKIDA; MARINOS-KOURIS, 2003; GARCÍA-PASCULA *et al.*, 2005; MARQUES; PRADO; FREIRE, 2009; ZURA *et al.*, 2013).

Embora o uso de energia ultrassônica tenha se mostrado relevante em alguns trabalhos recentes de reidratação (YILDIRIM; DURDU; BAYRAM, 2011; ZHANG *et al.*, 2016; MIANO; SABADOTI; AUGUSTO, 2018; SHAFAEI; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI; KAMGAR, 2018), os resultados encontrados no presente estudo foram diferentes. Alguns fatores podem ter sido relevantes para esse resultado contrário, como as características do produto seco, a sua porosidade, a frequência das ondas ultrassônicas aplicadas e a potência do equipamento. As condições de ultrassom selecionadas (40 kHz e potência de 70 W) podem ser responsáveis pela baixa influência da tecnologia neste processo de reidratação estudado. A taxa de cavitações e compressões alternadas em um alimento depende da frequência das ondas ultrassônicas aplicadas. A aplicação de baixas frequências de ultrassom resultam em séries menores de compressão e expansão através do meio sólido. Na reidratação do grão-de-bico, a aplicação de 25 kHz e 100 W de potência do ultrassom aumentou

significativamente a absorção de água, principalmente quando associada a diferentes temperaturas de imersão (20 - 97 °C). Porém, o aumento da frequência para 40 kHz resultou em menor absorção de água pela amostra (YILDIRIM; DURDU; BAYRAM, 2011). Zhang *et al.* (2016) observaram que menores taxas de reidratação foram obtidas com menores potências de energia ultrassônica, independente da frequência de processo utilizada (25 - 45 kHz). Porém, ressaltaram que as ondas ultrassônicas em frequências mais baixas são mais longas, possibilitando efeitos mais intensos durante a transmissão e, portanto, afirmaram que uma potência ultrassônica maior em frequências mais baixas é ideal em processos de transferência de umidade.

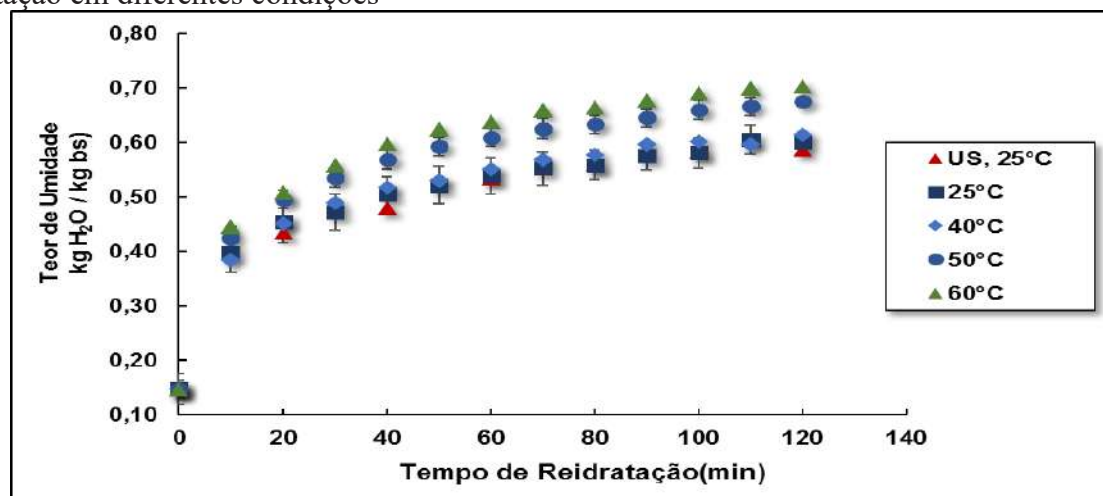
Figura 1 - Valores médios de umidade das amostras de laranja durante o processo de reidratação em diferentes condições



Fonte: Dos autores, 2021.

Legenda: US: ultrassom.

Figura 2 - Valores médios de umidade das amostras de limão siciliano durante o processo de reidratação em diferentes condições



Fonte: Dos autores, 2021.

Legenda: US: ultrassom.

A Tabela 1 apresenta os valores médios dos parâmetros para os diferentes modelos matemáticos aplicados na reidratação das amostras. No modelo de Peleg, o parâmetro k_1 representa a taxa constante relativa à absorção de água (ou capacidade de reidratação) e k_2 representa a constante de capacidade, relacionada à capacidade de retenção de água (teor máximo de umidade no final do período de reidratação) (ROJAS; AUGUSTO, 2018; SHAFAEI; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI; KAMGAR, 2018). Menores valores de k_1 foram observados para reidratação com temperaturas mais elevadas, tanto para laranja (k_1 a 50 °C equivalente a 13,729 min.kg H₂O/kg bs) e limão (k_1 a 60 °C equivalente a 20,5771 min.kg H₂O /kg bs) indicando uma reidratação mais rápida. Resultados semelhantes foram observados para o grão de trigo (SHAFAEI; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI; KAMGAR, 2018) e mamão (ZURA *et al.*, 2013). Considerando a forma como k_1 varia com a temperatura da água, observa-se que um processo de reidratação mais rápido é obtido com uma temperatura de água mais elevada. Quanto ao valor de k_2 , se estabelece que ele independe da temperatura, sendo um parâmetro característico de cada produto (OHACO *et al.*, 2015). Aumento na temperatura de reidratação resultou em redução no parâmetro k_2 . Noshad *et al.* (2011) sugeriram que este parâmetro é inversamente relacionado à capacidade de absorção do alimento ou ao teor de umidade de equilíbrio, sendo maior a capacidade de absorção de água correlata ao menor valor de k_2 , e vice-versa.

Considerando o modelo Weibull, o parâmetro A indica a velocidade de absorção de água no início do processo, geralmente variando de 0,2 a 1 para alimentos. Quanto menor o valor de A , maior a taxa de absorção de água (NOSHAD *et al.*, 2011). Tanto para laranja quanto para limão, observou-se que o valor de A aumentou com o aumento da temperatura da água. Porém, o oposto foi observado para o parâmetro B , que, com o aumento da temperatura de reidratação, obteve uma diminuição em seu valor. O parâmetro B representa o tempo necessário para que 63% do processo de reidratação seja alcançado, sendo inversamente proporcional ao aumento da temperatura (NOSHAD *et al.*, 2011).

Além disso, independentemente do modelo matemático aplicado, é importante observar que diminuições nas taxas de reidratação podem estar associadas aos danos estruturais decorrentes dos processos de desidratação. Mudanças estruturais podem resultar na perda de absorção de água pelas cavidades celulares, ou seja, na proporção da quantidade de água absorvida com o aumento da temperatura. Temperaturas muito altas, tanto de secagem quanto de reidratação, reduzem a absorção de água devido ao colapso estrutural (CONTRERAS; MARTÍN-ESPARZA; MARTÍNEZ-NAVARRETE, 2011). Produtos vegetais secos de forma eficiente apresentam menor encolhimento e, conseqüentemente, melhor reidratação (AKHIJAHANI; ARABHOSSEINI; KIANMEHR, 2017).

Tabela 1 - Valores médios dos parâmetros dos modelos matemáticos aplicados

Método de Reidratação	Peleg		Weibull		Cinética 1ª Ordem		Associação Exponencial		
	X _e	k ₁	k ₂	A	B	X _e	K _r	X _e	H
Laranja									
US, 25 °C	0,7347	25,1054	1,8681	0,2186	26,4611	0,6731	0,0514	0,6644	0,0734
25 °C	0,7039	16,2925	1,9818	0,3062	60,8349	0,6541	0,0813	0,6464	0,1239
40 °C	0,7348	19,0636	1,8674	0,3695	45,4911	0,6748	0,0688	0,6641	0,1079
50 °C	0,7634	13,7292	1,7728	0,3665	21,3626	0,7103	0,0841	0,7030	0,1223
60 °C	0,8123	15,2423	1,6312	0,4615	18,5804	0,7482	0,0724	0,7385	0,1056
Limão Siciliano									
US, 25 °C	0,6513	33,7862	1,9831	0,4177	58,3113	0,5848	0,0436	0,5756	0,0601
25 °C	0,6256	23,9712	2,0898	0,2894	97,4874	0,5867	0,0624	0,5577	0,0960
40 °C	0,6511	26,2491	1,9841	0,4770	32,8426	0,5860	0,0564	0,5744	0,0843
50 °C	0,7132	21,7470	1,7664	0,4579	31,8954	0,6432	0,0593	0,6321	0,0847
60 °C	0,7496	20,5771	1,6599	0,4788	28,5071	0,6752	0,0586	0,6639	0,0822

Fonte: Dos autores, 2021.

Legenda: US: ultrassom.

A influência do método de reidratação foi observada considerando a constante de reidratação e o teor de umidade de equilíbrio. A temperatura da água influenciou positivamente nas taxas de reidratação, k_r e H, e no teor de umidade de equilíbrio das amostras, embora a temperatura de 25 °C tenha resultado em valor significativo para a laranja (respectivamente, 0,08 e 0,12) e limão siciliano (respectivamente, 0,06 e 0,09). Por outro lado, a utilização do banho ultrassônico resultou em valores menores de k_r e H, indicando absorção de água mais lenta. Assim, considerando todas as condições de reidratação analisadas neste estudo, o uso da energia ultrassônica não foi favorável para a reidratação de frutas desidratadas comerciais.

Para todos os modelos avaliados, foi observado um aumento do teor de umidade de equilíbrio com o aumento da temperatura, resultando em maiores quantidades de água absorvida. Resultados semelhantes foram encontrados em outros estudos (DEMIRAY; TULEK, 2017; LOPEZ-QUIROGA *et al.*, 2020). Além disso, é importante destacar que se a temperatura de reidratação for superior à temperatura de transição vítrea do alimento seco, maior o risco de colapso estrutural, causando menor absorção de água. Ao considerar amostras previamente desidratadas por osmose, a absorção é menor,

pois na reidratação há uma maior mobilidade dos açúcares. À medida que as amostras absorvem água, um limite crítico de umidade é atingido, permitindo assim uma alta mobilidade de açúcares e sólidos. Em um determinado nível de mobilidade, os açúcares se cristalizam e obstruem os poros, reduzindo a taxa de absorção de água (BAKALIS; KARATHANOS, 2005). Poros obstruídos podem resultar em inchaço da amostra, o que dificulta ou mesmo bloqueia a entrada de água por sucção capilar na rede porosa (VERGELDT *et al.*, 2014).

Os valores médios das análises estatísticas aplicadas aos modelos matemáticos propostos para determinação da cinética de reidratação das frutas secas comerciais analisadas são apresentados na Tabela 2. Em geral, todos os modelos matemáticos propostos apresentaram um bom ajuste, com valores SSE e RMSE próximos de 0, baixos valores de desvio médio relativo E (%) e altos coeficientes de determinação (R^2), próximos a 1. Dentre todos os modelos aplicados, os modelos Weibull e Peleg apresentaram os melhores ajustes para as amostras analisadas. Analisando a proximidade entre os dados previstos e os dados experimentais obtidos, considera-se a suficiência dos modelos matemáticos selecionados para descrever a reidratação de frutas secas comerciais.

Os valores de energia de ativação (E_a) para cada valor X_e e os coeficientes de determinação (R^2) determinados pela correlação de Arrhenius são apresentados na Tabela 3. A partir da relação entre a temperatura e o teor de umidade de equilíbrio das amostras encontradas pelos diversos modelos matemáticos, observou-se que o limão apresentou maiores valores de energia de ativação. Os valores positivos de energia de ativação apresentados inferem que a taxa de reidratação aumentou com o incremento da temperatura média. Os processos de reidratação requerem mais energia do que o processo de secagem. Esse fato está relacionado à ruptura e ao deslocamento celular irreversível, decorrentes da secagem, reduzindo a integridade celular. Uma estrutura celular degradada é caracterizada por capilares colapsados e encolhidos, refletindo a incapacidade de absorver água e a baixa reidratação (GOULA; ADAMOPOULOS., 2009; LOPEZ-QUIROGA *et al.*, 2020).

Os valores da difusividade efetiva para as amostras reidratadas são apresentados na Tabela 4. É possível observar que a elevação da temperatura da água resultou em maiores coeficientes de difusividade. Resultados semelhantes e para temperaturas mais elevadas foram observados na reidratação de outros alimentos (GARCÍA-PASCULA *et al.*, 2005; NOSHAD *et al.*, 2011; ZURA *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2018). Temperaturas de reidratação mais altas aumentam a taxa de difusão molecular, aumentando assim a capacidade de absorção de água pelas amostras. Além disso, altas temperaturas na solução de reidratação contribuem para a expansão do tecido celular, o que pode melhorar a expansão dos capilares com propriedades hidrofílicas (WANG *et al.*, 2018).

Tabela 2 - Testes estatísticos aplicados aos modelos matemáticos

Modelo	Teste	Laranja					Limão				
		US, 25 °C	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C	US, 25 °C	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Peleg	R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
	E (%)	1,69	1,74	1,64	1,30	1,12	1,49	2,31	1,52	1,52	1,55
	SSE	0,01	1,84	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02
	RMSE	0,13	1,36	0,13	0,11	0,11	0,10	0,15	0,10	0,11	0,13
Weibull	R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
	E (%)	0,58	0,67	0,48	0,27	0,19	0,87	0,67	0,63	0,26	0,55
	SSE	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	RMSE	0,04	0,80	0,04	0,02	0,02	0,05	0,04	0,03	0,01	0,04
Cinética 1ª Ordem	R ²	0,99	0,98	0,98	0,98	0,98	0,99	0,97	0,98	0,98	0,98
	E (%)	3,20	3,53	3,42	3,19	3,02	3,03	4,24	3,49	3,49	3,39
	SSE	0,05	3,87	0,07	0,07	0,08	0,03	0,08	0,06	0,07	0,08
	RMSE	0,24	1,96	0,27	0,27	0,28	0,18	0,27	0,24	0,26	0,28
Assoc. Expon.	R ²	0,86	0,86	0,84	0,89	0,90	0,91	0,89	0,91	0,92	0,93
	E (%)	4,37	4,72	4,99	4,27	4,14	4,56	5,80	5,37	5,21	5,21
	SSE	0,09	0,10	0,12	0,10	0,12	0,07	0,11	0,09	0,11	0,13
	RMSE	0,30	0,31	0,34	0,32	0,34	0,26	0,34	0,31	0,34	0,35

Fonte: Dos autores, 2021.

Legenda: US: ultrassom, Assoc.Expon.: Equação de Associação Exponencial.

Tabela 3 - Parâmetros da relação de Arrhenius aplicados aos modelos matemáticos

Fruta	Peleg		Weibull		Cinética 1ª Ordem		Associação Exponencial	
	X _e	R ²	X _e	R ²	X _e	R ²	X _e	R ²
Laranja	47,338	0,952	21,602	0,942	45,645	0,939	45,714	0,928
Limão	63,892	0,937	18,851	0,960	60,983	0,914	61,970	0,910

Fonte: Dos autores, 2021.

Tabela 4 - Difusividade efetiva de frutas secas comerciais reidratadas sob diferentes condições

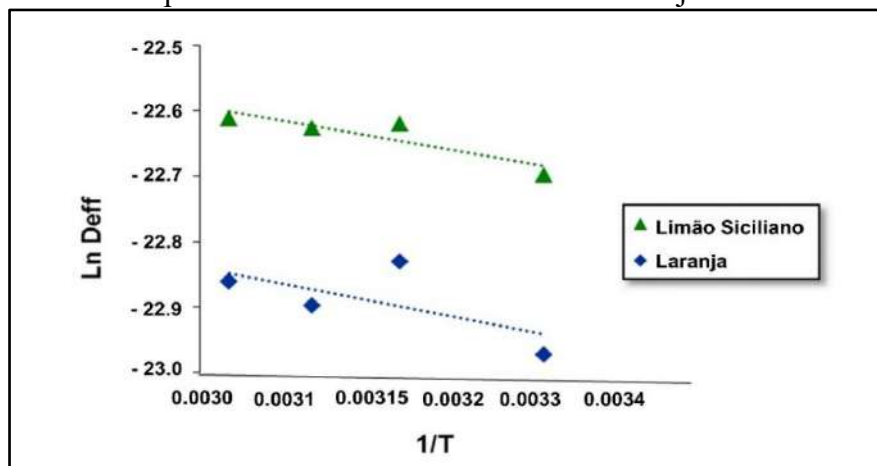
Método	Laranja		Limão	
	Deff (m ² /s)	R ²	Deff (m ² /s)	R ²
US, 25 °C	9,103 x E ⁻¹¹	0,936	1,113 x E ⁻¹⁰	0,894
25 °C	1,055 x E ⁻¹⁰	0,867	1,390 x E ⁻¹⁰	0,891
40 °C	1,217 x E ⁻¹⁰	0,859	1,501 x E ⁻¹⁰	0,836
50 °C	1,037 x E ⁻¹⁰	0,841	1,491 x E ⁻¹⁰	0,839
60 °C	1,179 x E ⁻¹⁰	0,813	1,514 x E ⁻¹⁰	0,832

Fonte: Dos autores, 2021.

Legenda: US: ultrassom.

Traçando a relação da difusividade efetiva (D_{eff}) com o inverso da temperatura de reidratação ($1/T$) por meio da relação do tipo Arrhenius (Figura 3), foi possível a obtenção dos valores de energia de ativação para as amostras analisadas. Os resultados foram de 31,9049 kJ/mol para a laranja e de 27,9096 kJ/mol para o limão. No entanto, a precisão obtida nas estimativas não foi satisfatória quando comparada com os valores encontrados para demais modelos matemáticos. García-Pascuala *et al.* (2005) afirmaram que uma das principais causas para tal erro de ajuste está na consideração do processo de difusividade como constante, indicando uma dependência de outras variáveis, provavelmente o teor de umidade ao longo do processo.

Figura 3 - Influência da temperatura na difusividade efetiva da laranja e limão desidratado



Fonte: Dos autores, 2021.

Conclusão

A partir deste estudo foi possível observar que o uso da energia ultrassônica na reidratação de frutas desidratadas resultou em menor capacidade de absorção de água em relação às amostras reidratadas com água em temperaturas mais elevadas. Destaca-se que a temperatura do meio teve forte influência no processo de reidratação. Os modelos Peleg e Weibull proporcionaram melhor ajuste dos dados preditos e experimentais, resultando em maiores coeficientes de determinação. Pesquisas adicionais são necessárias para tornar os modelos mais aplicáveis e ajustáveis para outras temperaturas e condições de ultrassom. A dependência do coeficiente de difusividade com a temperatura de reidratação foi descrita em relação ao tipo Arrhenius. A energia de ativação encontrada para a laranja foi 31,9 kJ/mol e 27,9 kJ/mol para o limão. Tais diferenças podem estar condicionadas aos processos de secagem e pré-tratamentos dados às frutas. O aumento da absorção de água com o aumento da temperatura da solução de reidratação pode ser atribuído principalmente às mudanças na estrutura celular. Diante dos resultados, sugere-se a reidratação das frutas secas comerciais em temperatura controlada de 60 °C, se obtendo assim, menor tempo de reidratação e qualidade desejável.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001. Além disso, os autores agradecem o suporte do Laboratório de Engenharia Química do Centro Universitário de Patos de Minas (UNIPAM).

Referências

AKHIJAHANI, H. S.; ARABHOSSEINI, A.; KIANMEHR, M. H. Comparative quality assessment of different drying procedures for plum fruits (*Prunus domestica* L.). **Czech Journal of Food Sciences**, v. 35, n. 5, p. 449–455, 2017.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 18 ed. 4 rev. Gaithersburg: AOAC, 2011.

BAKALIS, S.; KARATHANOS, V. T. Study of rehydration of osmotically pretreated dried fruit samples. **Drying Technology**, v. 23, n. 3, p. 533–549, 2005.

- BENSEDDIK, A. *et al.* Empirical and diffusion models of rehydration process of differently dried pumpkin slices. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 18, p. 401–410, 2019.
- CHEN, Y. *et al.* Effect of different drying temperatures on the rehydration of the fruiting bodies of Yu Muer (*Auricularia cornea*) and screening of browning inhibitors. **Food Science and Nutrition**, v. 8, p. 6037–6046, 2020.
- CONTRERAS, C.; MARTÍN-ESPARZA, M.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. Influence of drying method on the rehydration properties of apricot and apple. **Journal of Food Process Engineering**, p. 1–13, 2011.
- CORRÊA, J. L. G. *et al.* Osmotic dehydration of tomato assisted by ultrasound: evaluation of the liquid media on mass transfer and product quality. **International Journal of Food Engineering**, p. 505–516, 2015.
- DEMIRAY, E.; TULEK, Y. Effect of temperature on water diffusion during rehydration of sun-dried red pepper (*Capsicum annuum* L.). **Heat and Mass Transfer**, v. 53, p. 1829–1834, 2017.
- GARCÍA-PASCULA, P. *et al.* Rehydration process of *Boletus edulis* mushroom: characteristics and modelling. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, p. 1397–1404, 2005.
- GARCÍA-SEGOVIA, P.; ANDRÉS-BELLO, A.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J. Rehydration of air-dried Shiitake mushroom (*Lentinus edodes*) caps: comparison of conventional and vacuum water immersion processes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 480–488, 2011.
- GHELLAM, M.; KOCA, I. Modelling of rehydration kinetics of desert truffles (*Terfezia* spp.) dried by microwave oven. **Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology**, v. 8, n. 2, p. 407–415, 2020.
- GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Modeling the rehydration process of dried tomato. **Drying Technology**, v. 27, p. 1078–1088, 2009.
- JAHANBAKHSI, A. *et al.* Assessment of kinetics, effective moisture diffusivity, specific energy consumption, shrinkage, and color in the pistachio kernel drying process in microwave drying with ultrasonic pretreatment. **Journal of Food Processing and Preservation**, p. 1–15, 2020.
- JUNQUEIRA, J. R. de J.; CORRÊA, J. L.; MENDONÇA, K. S. Evaluation of the shrinkage effect on the modeling kinetics of osmotic dehydration of sweet potato (*Ipomoea batatas* L.). **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, p. 1–10, 2017.
- KAVEH, M. *et al.* The effect of ultrasound pre-treatment on quality, drying, and thermodynamic attributes of almond kernel under convective dryer using ANNs and ANFIS network. **Journal of Food Process Engineering**, p. 1–14, 2018.
- KROKIDA, M. K.; MARINOS-KOURIS, D. Rehydration kinetics of dehydrated products. **Journal of Food Engineering**, v. 57, p. 1–7, 2003.
- KUMAR, A. *et al.* Textural degradation, drying and rehydration behaviour of ohmically treated pineapple cubes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 142, p. 1–10, 2021.

- LOPEZ-QUIROGA, E. *et al.* Model discrimination for drying and rehydration kinetics of freeze-dried tomatoes. **Journal of Food Process Engineering**, v. 43, n. 5, p. 1–12, 2020.
- MARQUES, L. G.; PRADO, M. M.; FREIRE, J. T. Rehydration characteristics of freeze-dried tropical fruits. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, p. 1232–1237, 2009.
- MIANO, A. C.; IBARZ, A.; AUGUSTO, P. E. D. Mechanisms for improving mass transfer in food with ultrasound technology: describing the phenomena in two model cases. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 413–419, 2016.
- MIANO, A. C.; SABADOTI, V. D.; AUGUSTO, P. E. D. Enhancing the hydration process of common beans by ultrasound and high temperatures: impact on cooking and thermodynamic properties. **Journal of Food Engineering**, v. 225, p. 53–61, 2018.
- MUJAFFAR, S.; LOY, A. L. The rehydration behavior of microwave-dried amaranth (*Amaranthus dubius*) leaves. **Food Science & Nutrition**, v. 5, n. March 2016, p. 399–406, 2017.
- NOSHAD, M. *et al.* Kinetic modeling of rehydration in air-dried quinces pretreated with osmotic dehydration and ultrasonic. **Journal of Food Processing and Preservation**, p. 1–10, 2011.
- OHACO, E. H. *et al.* Rehydration of *Rosa rubiginosa* fruits dried with hot air. **Drying Technology**, n. 33, p. 696–703, 2015.
- PELEG, M. A empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v.53, n.4, p.1216 –1219, 1988.
- RICCE, C. *et al.* Ultrasound pre-treatment enhances the carrot drying and rehydration. **Food Research International**, v. 89, p. 701–708, 2016.
- ROJAS, M. L.; AUGUSTO, P. E. D. Ethanol pre-treatment improves vegetable drying and rehydration: Kinetics , mechanisms and impact on viscoelastic properties. **Journal of Food Engineering**, v. 233, p. 17–27, 2018.
- ROJAS, M. L.; SILVEIRA, I.; AUGUSTO, P. E. D. Ultrasound and ethanol pre-treatments to improve convective drying: drying, rehydration and carotenoid content of pumpkin. **Food and Bioproducts Processing**, v. 119, p. 20–30, 2020.
- SHAFAEI, S. M.; NOURMOHAMADI-MOGHADAMI, A.; KAMGAR, S. An insight into thermodynamic aspects of ultrasonication effect on hydration mechanism of wheat. **Journal of Food Process Engineering**, p. 1–11, 2018.
- VERGELDT, F. J. *et al.* Rehydration kinetics of freeze-dried carrots. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 24, p. 40–47, 2014.
- WANG, J. *et al.* Pulsed vacuum drying enhances drying kinetics and quality of lemon slices. **Journal of Food Engineering**, v. 224, p. 129–138, 2018.

YILDIRIM, A.; DURDU, M.; BAYRAM, M. Fitting Fick's model to analyze water diffusion into chickpeas during soaking with ultrasound treatment. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 1, p. 134–142, 2011.

ZHANG, L. *et al.* Ultrasound-assisted rehydration of dried sea cucumber (*Stichopus japonicus*) – kinetics. **International Journal of Food Engineering**, v. 12, n. 8, p. 753–761, 2016.

ZURA, L. *et al.* Rehydration capacity of chilean papaya (*Vasconcellea pubescens*): effect of process temperature on kinetic parameters and functional properties. **Food Bioprocess Technol**, v. 6, n. 3, p. 844–850, 2013.



02 Capítulo

Incorporação de óleo de abacate em margarinas usando algoritmo K-Means para avaliação das misturas binárias

Capítulo 2

Incorporação de óleo de abacate em margarinas usando algoritmo K-Means para avaliação das misturas binárias

Lucas Dias Campos¹; Gerson de Freitas Silva Valente^{2*};
Romilda Aparecida Bastos Monteiro Araújo²

Resumo

O algoritmo K-Means é um método de agrupamento sem supervisão no aprendizado de máquinas. O objetivo do trabalho foi avaliar a aplicação do algoritmo K-Means para seleção de formulações de margarinas incorporadas com óleo de abacate. Margarinas, manteigas e cremes vegetais são produtos altamente gordurosos amplamente consumidos pela população. Com isso, estudos e pesquisas sobre a utilização de novas fontes de óleos vegetais e suas possíveis aplicações, são extremamente positivo, de modo a aumentar a qualidade nutricional desses produtos. A incorporação do óleo de abacate em margarinas pode alterar a cor e a consistência do produto. Um planejamento de misturas binárias com três repetições no ponto central foi realizado considerando variações das proporções de óleo de abacate entre 0 e 0,5, e fase oleosa da margarina entre 0,5 e 1,0 na formulação das margarinas. As formulações utilizadas neste experimento com maiores proporções de óleo de abacate apresentaram consistência a 7 °C menor quando comparadas à amostra padrão e variações consideráveis quanto a cor. As formulações que apresentaram menores variações de cor e consistência foram agrupadas no mesmo grupo da amostra padrão, formulação com proporção de 0,375 de óleo de abacate e 0,625 de fase oleosa da margarina. Foi possível observar uma variância alta dos dados pelo agrupamento de repetições em grupos diferentes pelo algoritmo K-Means.

Palavras-chave: Emulsão. Inteligência artificial. Modificação de gorduras.

¹Tecnólogo em alimentos, Núcleo de alimentos, Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais.

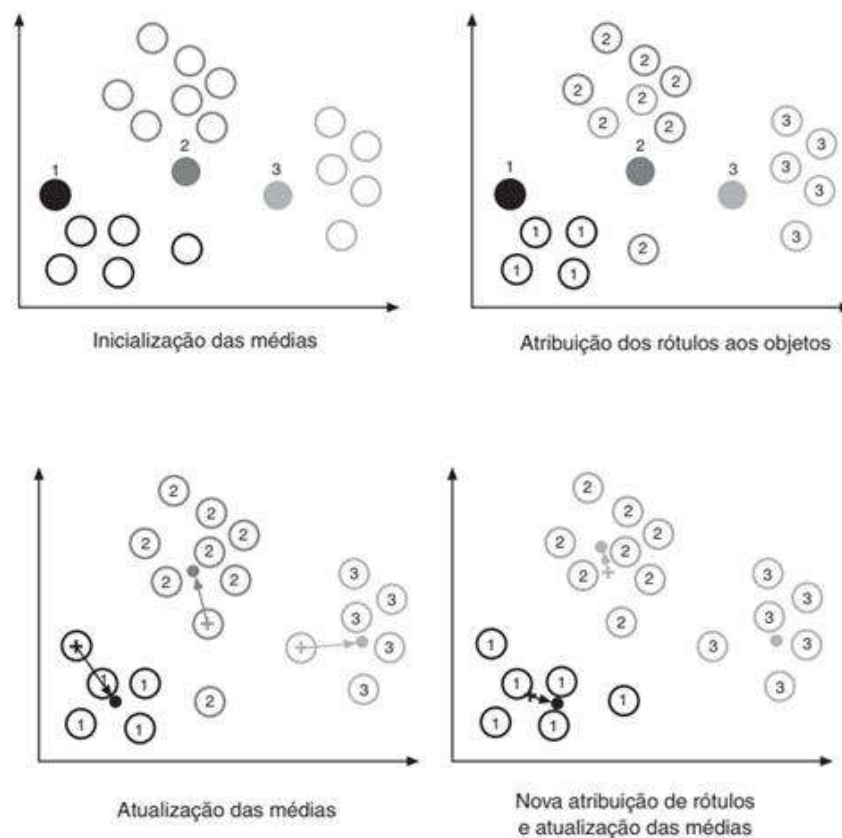
²Docentes do Núcleo de alimentos, Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais.

* E-mail para correspondência: gerson.valente@ifsudestemg.edu.br

Introdução

O algoritmo K-Means é um método de agrupamento sem supervisão no aprendizado de máquinas. De forma aleatória, k pontos de dados são selecionados como centróides (elementos centrais) dos agrupamentos. Em seguida, cada ponto é atribuído ao agrupamento cuja distância deste ponto em relação ao centróide de cada grupo (*cluster*) é a menor dentre todas distâncias calculadas. Um novo centróide para cada grupo é computado pela média dos pontos do agrupamento, caracterizando a configuração dos agrupamentos para a iteração seguinte (Figura 1). As iterações terminam quando os centróides dos agrupamentos param de alterar, ou após um número limitado de iterações que tenha sido especificado (GOLDSCHIDT; PASSOS, 2005).

Figura 1 – Etapas realizadas pelo algoritmo K-Means

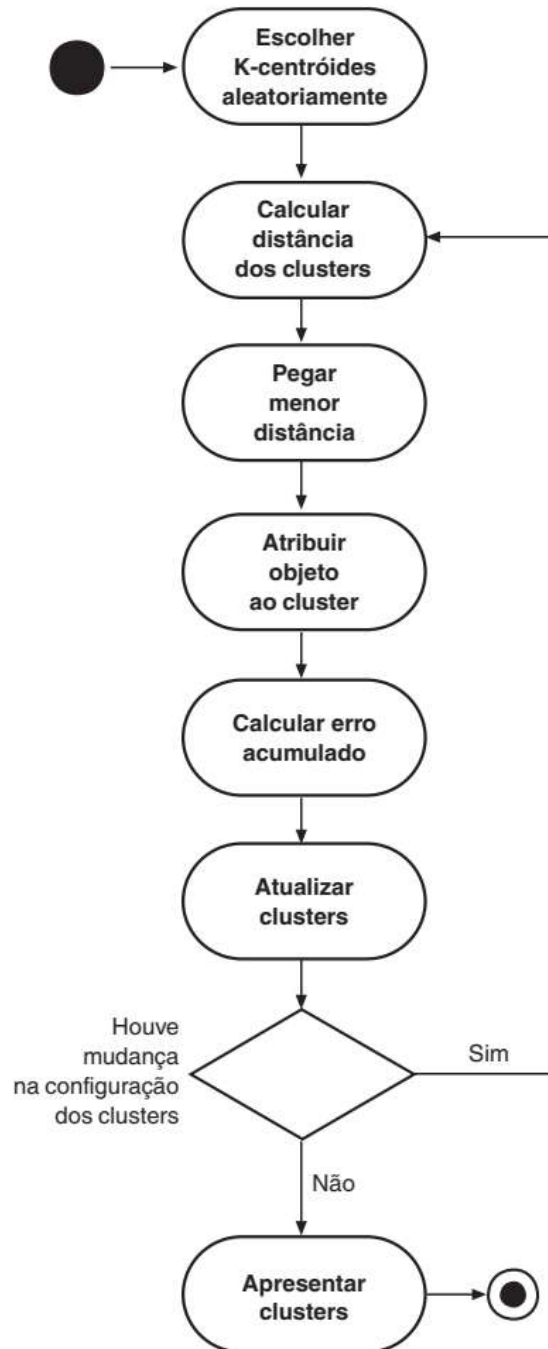


Fonte: Goldschidt e Passos (2005).

A similaridade em um agrupamento é medida em respeito ao valor médio dos objetos neste agrupamento. Primeiro, o algoritmo K-Means realiza uma seleção aleatória de k objetos, que inicialmente representam cada um a média de um grupo. Para cada um dos objetos remanescentes, é

feita a atribuição ao grupo ao qual o objeto é mais similar, baseado na distância entre o objeto e a média do grupo. A partir de então, o algoritmo computa as novas médias para cada grupo. Este processo se repete até que uma condição de parada seja atingida. O funcionamento do algoritmo K-Means encontra-se resumido na Figura 2 (GOLDSCHIDT; PASSOS, 2005).

Figura 2 – Fluxograma de decisão do algoritmo K-Means



Fonte: Goldschidt e Passos (2005).

O algoritmo tenta determinar k partições que minimizem a função do erro quadrado. É necessário especificar k , o número de grupos. Em geral, diversas tentativas variando o valor de k devem ser realizadas (SCARPEL; MILIONI, 2007).

O algoritmo parece ser uma boa alternativa para comparação de formulações quando vários atributos devem ser comparados a uma amostra padrão. O desenvolvimento de produtos mais saudáveis é tema de grande interesse das indústrias de alimentos. Um exemplo são as margarinas com maior teor de ácidos graxos insaturados, diversas pesquisas (DOS SANTOS; MING; GONÇALVES, 2014; INSUMOS, 2015; QUEIRÓS; GRIMALDI; GIGANTE, 2016) têm dado foco a esse produto ou similares. Nas margarinas comerciais, a fase oleosa é geralmente composta por óleo de soja modificado (FUENTES, 2011). Apesar desse tipo de óleo ser predominantemente utilizado na indústria, existem outros tipos de lipídeos de origem vegetal que possam vir a serem utilizados no futuro. A possível adição ou substituição do óleo de soja por óleo de abacate na formulação de margarinas, se viável, proporcionaria a agregação de valor ao produto, já que consequentemente as características presentes no óleo de abacate seriam incorporadas ao produto.

A manteiga, margarina e cremes vegetais apresentam como componente mais abundante, a gordura saturada. O óleo extraído da polpa do abacate apresenta similaridade quando comparado ao azeite de oliva. Isso faz com que seja viável a sua utilização como substituinte do azeite de oliva (MASSAFERA; COSTA; OLIVEIRA, 2010). Portanto, o uso óleo de abacate como um ingrediente na composição de margarinas aparenta ser uma alternativa para melhoria desse produto quanto a composição dos ácidos graxos.

O objetivo deste trabalho é avaliar a aplicação do algoritmo K-Means na seleção de formulações de margarinas com óleo de abacate. Formulações foram desenvolvidas a partir de misturas binárias da fase oleosa de margarina comercial e óleo de abacate.

Material e Métodos

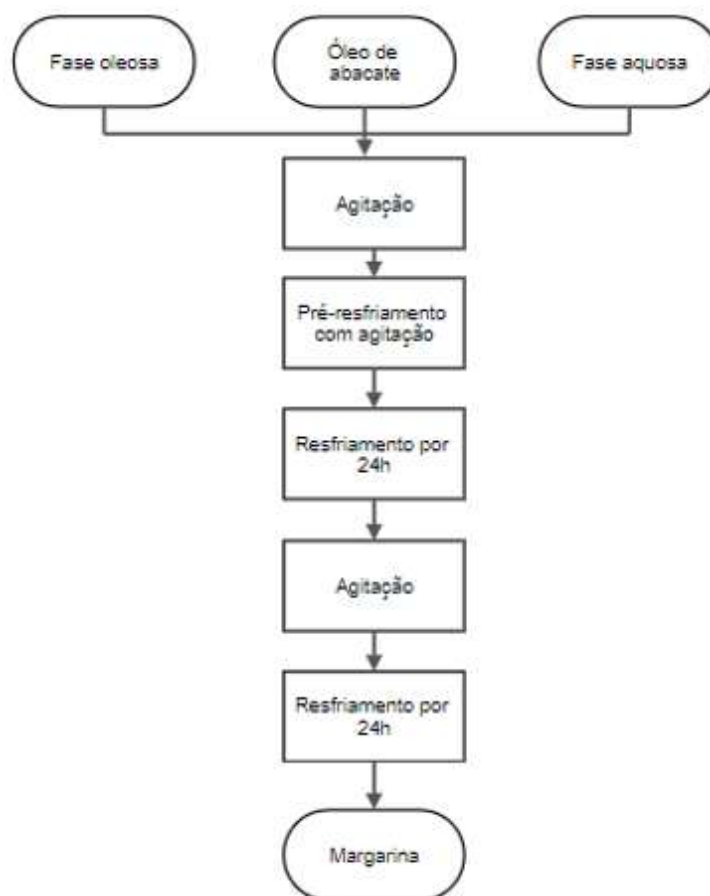
O óleo de abacate adquirido no comércio de Barbacena-MG da marca *Pazze* foi analisado quanto a cor e aos índices de iodo, índice de saponificação, índice de peróxidos e índice de acidez. As análises dos índices foram realizadas de acordo com as metodologias propostas pelo Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2005a). As medições de cor foram realizadas de acordo com OZCELIK *et al.* (2019).

A amostra de margarina utilizada foi submetida ao processo de fracionamento 60 °C, para que houvesse a separação das fases oleosa e aquosa do produto. A fase aquosa se refere a água presente no produto e todos os ingredientes hidrossolúveis. A fase oleosa representa a fração em que estão o

óleo, a gordura, os emulsificantes e demais ingredientes lipossolúveis. Para a execução do experimento foi utilizada margarina *Qualy* em sua versão tradicional com sal. O conteúdo da embalagem foi pesado, colocado em um béquer de vidro com capacidade para 1 L e submetido a processo de aquecimento em equipamento banho Maria com regulagem de temperatura digital. A margarina foi exposta a essa temperatura durante 30 min, até que houvesse a separação total das fases oleosa e aquosa.

A elaboração das margarinas seguiu o procedimento da Figura 3.

Figura 3 - Fluxograma de elaboração das margarinas



Fonte: Dos autores, 2021.

Para a incorporação do óleo de abacate foi realizada a pesagem das frações: fase oleosa, fase aquosa, óleo de abacate num total de 50 g. As novas formulações das margarinas foram elaboradas segundo um experimento de misturas de vértices extremos com 3 repetições no ponto central de acordo com a Tabela 1.

Após pesadas, as amostras passaram por processo de emulsificação dentro de placas de Petri de forma manual até consistência de margarina, utilizando bastão de vidro em movimentos circulares. Após a mistura inicial, as placas foram colocadas em uma bandeja plástica com água gelada (0 °C), para que pudessem ser submetidas em processo de pré-resfriamento. As amostras foram emulsificadas novamente durante o pré-resfriamento na bandeja. Logo após, as placas de Petri foram envolvidas em papel alumínio, identificadas quanto a seus tratamentos e acondicionadas em geladeira, em temperatura de resfriamento (5-7 °C).

Tabela 1 - Planejamento experimental das misturas binárias de óleo de abacate com fase oleosa de margarina

Tratamento	Óleo de abacate	Fase Oleosa
1	0,250	0,750
1	0,250	0,750
1	0,250	0,750
2	0,500	0,500
3	0,375	0,625
4	0,125	0,875
5	0,000	1,000

Fonte: Dos autores, 2021.

O acondicionamento foi efetuado por 24 horas em geladeira comum (5-7 °C). Após esse período as amostras foram emulsificadas novamente e em seguida resfriadas por mais 24 horas com temperatura controlada (temperatura de análise $\pm 0,5$ °C).

Os produtos foram analisados quanto a cor e consistência. As medições de cor foram realizadas em colorímetro (modelo CR 400, marca Konica Minolta) utilizando iluminante padrão D 65. De acordo com o sistema de cores CIELAB, o valor L* representa a luminosidade da cor de 0 (preto) a 100 (branco), o valor a* representa o grau de vermelho (0 a 60) ou verde (- 60 a 0) e o valor b* representa o grau de amarelo (0 a 60) ou azul (- 60 a 0) da amostra (OZCELIK *et al.*, 2019).

Para a análise de consistência, foi utilizada uma amostra padrão de margarina, a qual não sofreu quebra de emulsão, e foi armazenada sob as mesmas condições das amostras. A consistência foi analisada de acordo com a metodologia de Liu, Xu e Guo (2007) utilizando texturômetro (modelo TA.XT, Stable microsystem) por meio de teste de penetração com cone de acrílico de ângulo 45° em analisador de textura controlado por microcomputador. Os testes foram conduzidos em duplicata em temperatura de 7 °C nas seguintes condições: distância: 10,0 mm; velocidade: 2,0 mm/s; tempo: 5 s.

Para realizar a conversão dos dados de penetração em um parâmetro independente de peso e do tipo de cone, foi utilizada a equação 1 proposta por Haighton (1959), para o cálculo do *yield value*, ou seja, consistência (Equação 1):

$$C = \frac{KW}{P^{1,6}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que: C é consistência, em gf/cm^2 ; K é o fator que depende do ângulo do cone (para ângulo de 45° , K é igual a 4.700); W é dureza no perfil de textura do produto, em gf ; $P = p$ rofundidade de penetração, em 0,1 mm.

Testou-se uma equação polynomial (Equação 2) de segunda e primeira ordem para expressar os resultados de consistência a 7°C e diferença de cor em função das variável independente, proporção de óleo de abacate, da seguinte forma:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i<j}^4 \beta_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eq. 2})$$

onde Y representa as variáveis de resposta, b_0 é uma constante, b_i , b_{ii} e b_{ij} são os coeficientes linear, quadrático e de produto cruzado, respectivamente. X_i e X_j são os níveis das variáveis independentes.

Para o agrupamento dos resultados de diferença de cor e consistência das margarinas usou-se o algoritmo K-Means. As análises de agrupamento foram realizadas no Python 3.8 e valores de k testados foram 2 e 3 correspondendo a separação de grupos com características semelhantes ou diferentes das formulações ($k = 2$) e formulações com características semelhantes, diferentes e intermediárias ($k = 3$).

Resultados e Discussão

O óleo abacate apresentou os parâmetros L^* igual a 46,03, a^* -8,84 e b^* 40,41 de coloração no espaço CIELAB. Os índices físico-químicos encontrados para o óleo de abacate foram comparados aos parâmetros definidos pela legislação (BRASIL, 2005b) para azeite de oliva extravirgem, devido ao fato do óleo de abacate ainda não possuir regulamentação específica no Brasil. As características físico-químicas do óleo de abacate são mostradas na Tabela 2.

Os índices constatados indicam que o produto não sofreu reações de oxidação em seus compostos durante o armazenamento. Tais reações ocorrem devido à exposição do produto a altas temperaturas, oxigênio e luminosidade, alterando assim as características desejáveis do produto, como cor, aroma, sabor e funcionalidade.

Tabela 2 – Caracterização físico-química do óleo de abacate comercial

Análises	Média \pm desvio padrão
IA	0,37 \pm 0,13
IS	221,5 \pm 5,3 (mg KOH/g)
IP	2,0 \pm 2,8 (meq O ₂ /Kg)
II	19,1 \pm 6,2

Fonte: Dos autores, 2021.

Legenda: IA = índice de acidez; IS = índice de saponificação; IP = índice de peróxidos e II = índice de iodo.

Os índices de qualidade do óleo de abacate comparados com o trabalho de Ferrari (2015) e relacionado com os padrões do azeite de oliva (BRASIL, 2012) mostram valores muito próximos, indicativo do óleo de abacate ser matéria prima adequada ao experimento proposto.

A determinação do Índice de saponificação, ou matéria saponificável, tem como objetivo quantificar a quantidade de KOH em miligramas necessária para saponificar 1 g de amostra. O teor encontrado nas amostras foi de 221,4 mg/g com um desvio padrão de 5,29 entre as repetições analíticas. Os padrões do MAPA para azeite de oliva definem uma faixa entre 184 e 196 mg/g. O índice de saponificação encontrado por Ferrari (2015) foi 197 mg/g. O valor do índice de peróxidos constatado foi de 2 meq/kg. A legislação permite um limite máximo de 20,0 meq/kg para azeite de oliva. Ferrari (2015) encontrou 6,32 meq/kg. Isso indica que o óleo analisado não sofreu reações de degradação durante sua produção e armazenamento, e está dentro das normas. O teor de peróxidos constatado está muito abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira (BRASIL, 2012). A legislação vigente permite um índice de Iodo para azeite de oliva entre 75 e 94. O óleo analisado apresentou índice de Iodo de 19,1, extremamente baixo quando comparado ao azeite de oliva. Ferrari encontrou 78,80. Quando comparados aos dados encontrados por Ferrari (2015) em seu trabalho, os valores do índice de saponificação estão próximos, enquanto os valores para índice de peróxidos e índice de iodo estão mais baixos.

As análises de cor foram realizadas utilizando um colorímetro, que converte os sinais de cor em valores L^* , a^* e b^* . De acordo com o espaço de cores CIELAB, o valor a^* representa o grau de vermelho (0 a 60) ou verde (-60 a 0) (OZCELIK *et al.*, 2019). A diferença de cor (dE) é definida pela Equação 3.

$$dE = \sqrt{(L^* - L^*_{padr\tilde{a}o})^2 + (a^* - a^*_{padr\tilde{a}o})^2 + (b^* - b^*_{padr\tilde{a}o})^2} \quad (\text{Eq. 3})$$

A análise de variância (ANOVA) para o modelo de regressão linear para diferença de cor (dE) em função da proporção de óleo de abacate foi apresentada na Tabela 3.

O modelo de regressão linear e a falta de ajuste foram significativos ao nível de 5% de probabilidade. A falta de ajuste é indicativo que o modelo de regressão não é adequado para descrever o comportamento da diferença de cor (dE) das formulações.

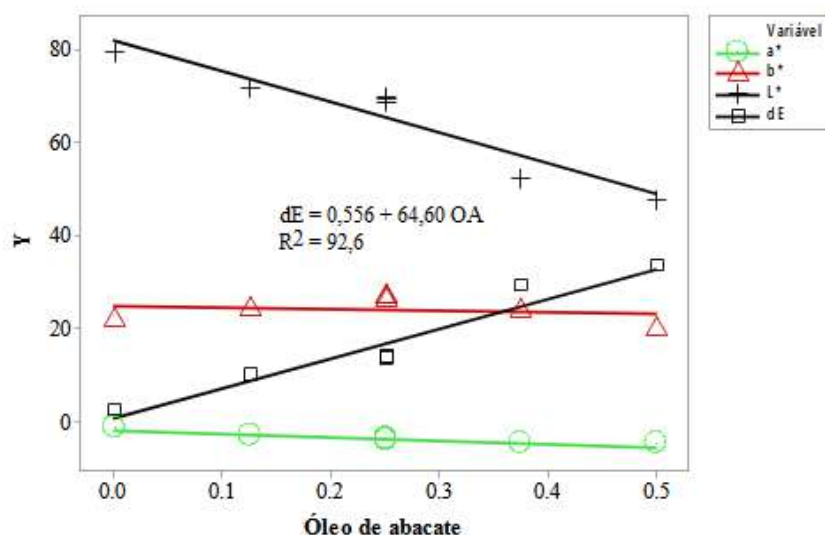
Tabela 3 - Análise de variância para diferença de cor (dE) para as proporções do componente óleo de abacate

Fonte	GL	QM (Aj.)	Valor F	Valor-p
Regressão	1	652,13	62,57	0,00
Linear	1	652,13	62,57	0,00
Erro de Resíduos	5	10,42		
Falta de ajuste	3	17,27	108,41	0,01
Erro puro	2	0,16		
Total	6			

Fonte: Dos autores, 2021.

A Figura 4 representa o comportamento dos parâmetros de cor no espaço CIELAB em função da proporção de óleo de abacate na formulação.

Figura 4 – Parâmetros de cor no CIELAB em função da proporção de óleo de abacate nas margarinas



Fonte: Dos autores, 2021.

Legenda: a* = valor a*, b* = valor b*, L* = valor L*, dE = diferença de cor no espaço CIELAB, OA = óleo de abacate.

É possível observar que o aumento da proporção de óleo de abacate promove um aumento na diferença de cor das formulações. Houve queda nos valores no parâmetro cor L^* do sistema de cores CIELAB que indica produto mais escuro e pequena redução no parâmetro a^* que indica tendência ao verde.

A análise de variância (ANOVA) para o modelo de regressão linear em função da proporção de óleo de abacate está na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise de variância para consistência a 7 °C para proporções do componente óleo de abacate

Fonte	GL	QM (Aj.)	Valor F	Valor-p
Regressão	1	54000	9,38	0,03
Linear	1	54000	9,38	0,03
Erro de Resíduos	5	5759		
Falta de ajuste	3	7073	1,87	0,40
Erro puro	2	3787		
Total	6			

Fonte: Dos autores, 2021.

O modelo de regressão linear foi significativo e a falta de ajuste do modelo não ao nível de 5% de probabilidade, indicativo que o modelo de regressão é adequado para descrever o comportamento da consistência das margarinas com óleo de abacate na temperatura de 7 °C (Figura 5).

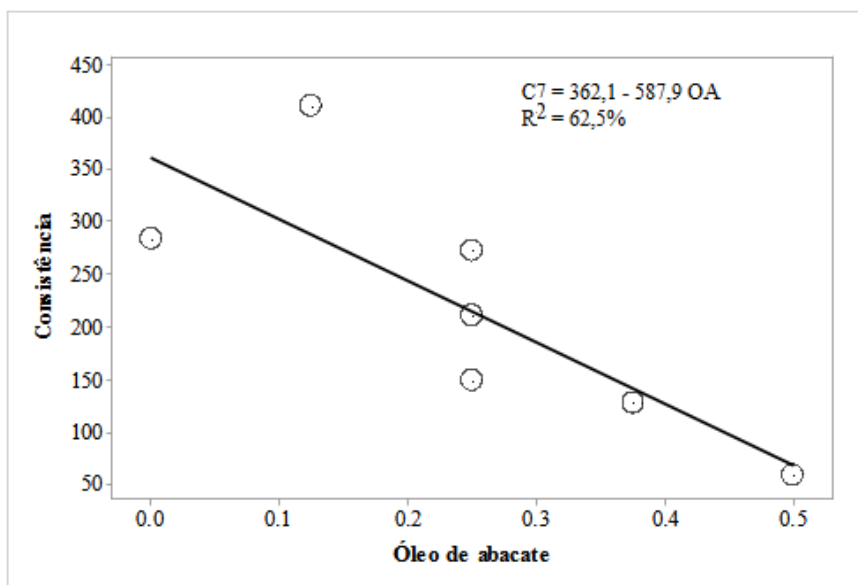
É possível observar na Figura 5 que a partir de aproximadamente 0,4 de proporção de óleo de abacate, a consistência da margarina fica inferior a 100 gf/cm², limite inferior para consistência do produto segundo Haighton (1959).

A análise de consistência das margarinas mostrou que quanto maior a proporção de óleo de abacate na composição das novas margarinas, maior foi a queda nos valores de consistência dos produtos com aumento de temperatura. Isso ocorre devido ao fato de o substituinte utilizado para composição da nova fase oleosa das margarinas possuir maior proporção de ácidos graxos insaturados. Isso fez com que o ponto de fusão, isto é, a temperatura em que os produtos se apresentam em sua forma líquida, seja menor. Os tratamentos que utilizaram maiores quantidades de óleo de abacate foram as que apresentaram maiores variações na consistência. Segundo Haighton (1959) produtos gordurosos com espalhabilidade desejável, apresentam consistência (*Yield Value*) entre 100 e 1000 gf/cm².

As amostras que mais sofreram alterações na consistência foram as que tinham em sua composição maior quantidade de óleo de abacate. A consistência das margarinas em temperatura de 7 °C valor máximo de 800 gf/cm² e valor mínimo de 100 gf/cm².

A Figura 6 representa os agrupamentos das formulações pelo algoritmo K-Means para k = 2 e k = 3, respectivamente. Pode-se observar que para k = 2 (Figura 6A) que as formulações 3, 4 e 5 apresentaram características semelhantes que correspondem as formulações com proporção em massa de óleo de abacate de até 0,375. Para k = 3 (Figura 6B), a diferença que ocorreu foi que cada repetição para as formulações se enquadrou em um grupo, possivelmente devido a alta variância nos dados. Esses resultados podem ser confirmados pela análise estatística que mostrou falta de ajuste do modelo de regressão para a diferença de cor. Essa alta variância pode estar relacionada ao tipo de emulsificação usado no desenvolvimento do projeto, uma vez que a emulsificação foi realizada de forma manual.

Figura 5 – Consistência (gf/cm²) das margarinas a 7 °C em função da proporção de óleo de abacate na mistura binária



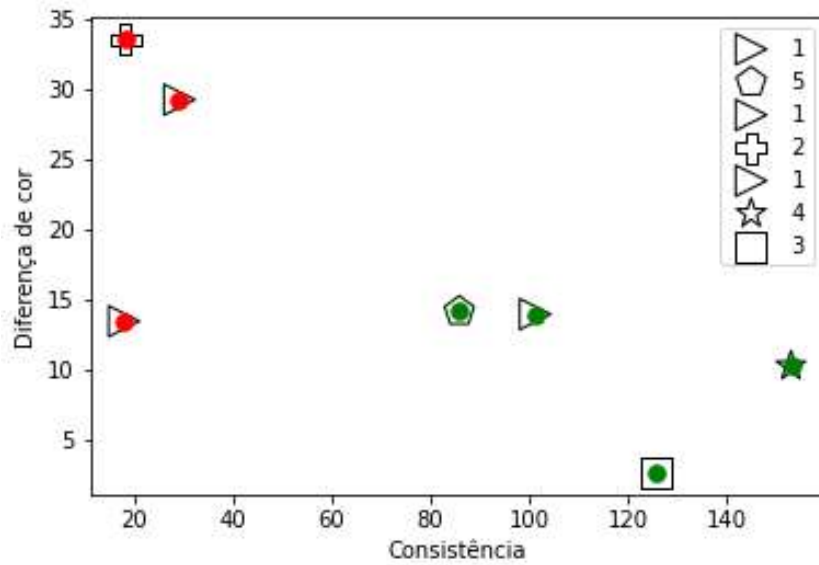
Fonte: Dos autores, 2021.

Legenda: C7 = consistência a 7 °C, OA = óleo de abacate.

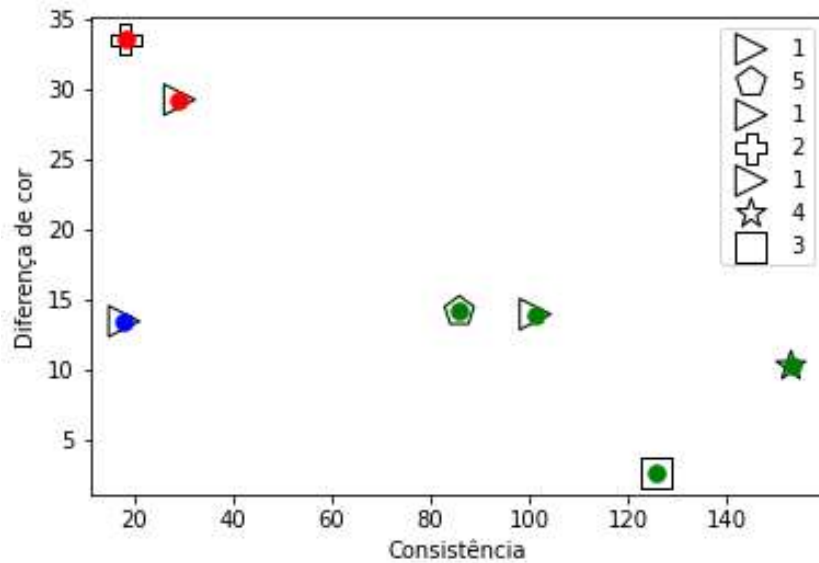
A utilização de óleo de abacate na produção de margarinas é uma possibilidade viável. São necessários maiores estudos quanto a proporção exata de óleo a ser adicionada. É importante realizar o estudo sobre a variação da consistência da margarina em diferentes temperaturas, para esse estudo a temperatura que se mediu a consistência foi de 7 °C, temperatura de geladeira. Existem ainda outras alternativas a serem estudadas, como por exemplo o uso de espessantes e estabilizantes para melhorar a consistência do produto.

Figura 6 - Agrupamento das formulações pelo algoritmo K-Means para diferença de cor e consistência para k = 2 (A) e k = 3 (B)

A.



B.



Fonte: Dos autores, 2021.

Legenda: 1 = Tratamento 1, 2 = Tratamento 2, 3 = Tratamento 3, 4 = Tratamento 4 e 5 = Tratamento 5.

Nota: Formulações com mesma cor indicam que pertencem ao mesmo grupo.

Conclusão

Pode-se concluir que quanto maior a quantidade de óleo de abacate incorporada a margarina, maior foi a variação de cor e consistência a 7 °C das formulações e que o algoritmo K-Means apresenta-se como boa ferramenta para desenvolvimento de novos produtos. Foi possível verificar

variâncias nos dados que foi identificado pelo algoritmo, indicando a necessidade de controle mais adequado do procedimento de emulsificação.

Agradecimentos

Ao Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais – Campus Barbacena.

Referências

BRASIL (ED.). **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4. ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2005a.

BRASIL. RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Dispõe sobre Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2005b. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0270_22_09_2005.html. Acesso em 25 de junho de 2021.

BRASIL. Instrução Normativa Nº 1, de 30 de janeiro de 2012. Dispõe sobre Regulamento Técnico do Azeite de Oliva e do Óleo de Bagaço de Oliva. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2012. Disponível em <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=361348>. Acesso em 25 de junho de 2021.

DOS SANTOS, C. A.; MING, C. C.; GONÇALVES, L. A. G. Emulsificantes: Atuação como modificadores do processo de cristalização de gorduras. **Ciencia Rural**, v. 44, n. 3, p. 567–574, 2014.

FERRARI, R. A. Nota Científica: Caracterização físico-química do óleo de abacate extraído por centrifugação e dos subprodutos do processamento. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, n. 1, p. 79–84, 2015.

FUENTES, P. H. A. **Avaliação da qualidade de óleos de soja, canola, milho e girassol durante o armazenamento**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

GOLDSCHIDT, R.; PASSOS, E. **Data mining: um guia prático**. 4 a ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.

HAIGHTON, A. J. The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 36, n. 8, p. 345–348, 1959.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físicos-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Sh D, 2005.

INSUMOS. Lipídios: Hidrogenação, Interesterificação E Fracionamento. **Revista Aditivos e Ingredientes**, p. 41–51, 2015.

LIU, H.; XU, X. M.; GUO, S. D. Rheological, texture and sensory properties of low-fat mayonnaise with different fat mimetics. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, n. 6, p. 946–954, 2007.

MASSAFERA, G.; COSTA, M. T B.; OLIVEIRA, J. E. D. Composição de ácidos graxos do óleo do mesocarpo e da semente de cultivares de abacate (*Persea americana*, Mill) da região de Ribeirão Preto. **Alimentos e Nutrição**, v. 21, n. 2, p. 325–331, 2010.

OZCELIK, M. *et al.* Effect of hydrocolloid addition and microwave-assisted freeze drying on the characteristics of foamed raspberry puree. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 56, n. May, p. 102183, 2019.

QUEIRÓS, M. S.; GRIMALDI, R.; GIGANTE, M. L. Addition of olein from milk fat positively affects the firmness of butter. **Food Research International**, v. 84, p. 69–75, 1 jun. 2016.

SCARPEL, R. A.; MILIONI, A. Z. Otimização na formação de agrupamentos em problemas de composição de especialistas. **Pesquisa Operacional**, v. 27, n. 1, p. 85–104, 2007.

03 Capítulo

*Caracterização de
criogéis sintetizados
com poliacrilamida e
mucilagem de
ora-pro-nobis
(Pereskia aculeata Miller)*

Capítulo 3

Caracterização de criogéis sintetizados com poliacrilamida e mucilagem de ora-pro-nobis (*Pereskia aculeata* Miller)

Thamires Teixeira Valentim¹, Ana Cristina Freitas de Oliveira Meira², Isabelle Cristina Oliveira Neves³, Mariana Oliveira Mendes⁴, Jaime Vilela de Resende⁵, Lizzy Ayra Alcântara Veríssimo*⁵

Resumo

O objetivo do trabalho foi desenvolver e caracterizar criogéis supermacroporosos de poliacrilamida adicionados de mucilagem de ora-pro-nobis (*Pereskia aculeata* Miller). Inicialmente, a síntese dos criogéis foi realizada à -12 °C pela criopolimerização de acrilamida (Aam), bis-acrilamida (MBAAm), mucilagem de ora-pro-nobis (MOPN) e ácido cítrico em diferentes concentrações. Observou-se que a estrutura característica de uma matriz porosa foi obtida quando se empregou na elaboração do criogel 1,185 g de AAm, 0,1588 g de MBAAm, 0,0794 g de mucilagem de OPN e 0 g de ácido cítrico. Em seguida, essa última formulação foi submetida a diferentes temperaturas de polimerização (-12 °C, -9 °C e -1,5 °C), visando avaliar a estrutura dos criogéis produzidos. Uma melhor estrutura do criogel foi obtida na temperatura de polimerização de -12 °C. Os criogéis sintetizados nesta temperatura (-12 °C) foram caracterizados morfológicamente quanto a sua porosidade ($0,9480 \pm 0,0020$), fração de macroporos ($0,5822 \pm 0,0151$), micro e mesoporos ($0,3659 \pm 0,0145$), fração de água ligada ($0,0072 \pm 0,0008$), polímero seco ($0,0447 \pm 0,0019$), capacidade de inchamento ($21,3979 \pm 0,9334$ kg/kg), grau de expansão ($26,3602 \pm 0,9165$ L/kg) e tamanho dos poros (20-141 μm). Também foi realizada uma caracterização química dos criogéis por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, na qual foi possível confirmar a presença da mucilagem de OPN na estrutura do criogel. Os adsorventes produzidos apresentaram características morfológicas semelhantes à de criogéis convencionais. Desta forma, nota-se que a adição de mucilagem de ora-pro-nobis possibilitou sintetizar criogéis com redução de monômeros sintéticos.

Palavras-chave: Arabinogalactana. Biopolímero. Monólito.

¹ Discente de Graduação, Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras.

² Discente de Doutorado, Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras.

³ Docente, Departamento de Ciências Agrárias – Núcleo de Alimentos, Instituto Federal de Minas Gerais - Campus Bambuí.

⁴ Discente de Mestrado, Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras.

⁵ Docente, Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras.

* E-mail para correspondência: lizzy.alcantara@ufla.br



Introdução

A purificação de biomoléculas tem sido alvo de muitos estudos, pois o emprego dessas moléculas purificadas é crescente em áreas como a médica, farmacêutica e alimentícia. As técnicas de separação e purificação são etapas críticas e muitas vezes podem apresentar o maior custo do processo. Desta forma, os criogéis macroporosos já estão consolidados como matrizes eficientes para a bioseparação, pelo baixo custo de produção, alta permeabilidade ao escoamento e baixa perda de cargas na coluna (FONTAN, 2013; KUMAR, 2016; VERÍSSIMO *et al.*, 2017; MARCUZ, 2019; PAIVA, 2019).

Criogéis são matrizes contínuas, de estrutura sólida e porosa, sintetizadas a partir de precursores em condições criogênicas (MARCUZ, 2019). Estas matrizes são obtidas através da reticulação de precursores monoméricos ou poliméricos sob temperaturas de congelamento da água. Este processo forma uma rede de cadeias poliméricas lineares ou ramificadas interligadas distribuídas ao longo da matriz, produzindo polímeros tridimensionais. O solvente utilizado no processo, ao ser descongelado, revela uma estrutura porosa com alta interconectividade entre os poros, permitindo a fácil circulação de partículas pela matriz (KUMAR, 2016).

Entre os principais tipos de criogéis, destacam-se os de poliacrilamida, sintetizados a partir da polimerização da acrilamida (AAm) com a N,N'-metileno-bis-acrilamida (MBAAm) como agente formador de ligações cruzadas. Além da poliacrilamida, os criogéis podem ser obtidos a partir de outras combinações, como da criopolimerização da carragena e da gelatina, utilizando glutaraldeído como agente retificante, e a partir da polimerização de 2-hidroxietil metacrilato e n-vinil imidazol, utilizando N,N,N',N'-tetrametileno-diamina (TEMED) e persulfato de amônio (APS) como catalizadores e formadores de radicais livres (PAIVA, 2019).

As mucilagens são hidrocoloides compostos por um grupo heterogêneo de polímeros de cadeia longa, alta massa molar e que apresentam capacidade de reter água. A afinidade pela água é devido à grande quantidade de grupos hidroxilas presente na estrutura destas substâncias (OLIVEIRA, 2019b). Os hidrocoloides podem ser extraídos de fontes animais, vegetais ou microbiológicas, sendo que a extração de fontes vegetais é a mais utilizada. A presença de proteínas glicosiladas na parede celular de plantas, principalmente as arabinogalactanas-proteínas (AGP) é algo bastante relatado na literatura.

A *Pereskia aculeata* Miller (ora-pro-nobis - OPN), uma cactácea amplamente distribuída pelo Brasil, vem sendo considerada uma boa fonte para a obtenção de mucilagem vegetal. A mucilagem da OPN apresenta elevada qualidade nutricional, com altos teores de aminoácidos essenciais, como o triptofano, proteínas, minerais e altas concentrações de arabinogalactana, um polissacarídeo



ramificado, formado por arabinose e galactose que apresenta capacidade de formar géis e soluções viscosas (MORAIS, 2019; OLIVEIRA, 2019b).

Estudos de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) realizados por Conceição *et al.* (2014) revelaram que a mucilagem de ora-pro-nobis (MOPN) é constituída de polissacarídeos com a presença de proteínas, apresentando similaridade com a estrutura da goma-arábica. Resultados similares foram relatados por Martin *et al.* (2017), que confirmaram por meio de Ressonância Magnética Nuclear, a presença de arabinogalactanas do tipo I nas folhas da OPN. Ademais, a presença de grupamentos carboxila na estrutura do ácido galacturônico e nas cadeias laterais dos aminoácidos da MOPN fazem com que esta apresente carga superficial negativa (MARTIN *et al.* 2017, MORAIS *et al.* 2019), o que possibilita sua interação via ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas com a acrilamida, bis-acrilamida ou ligações covalentes entre grupos amina e grupos carboxilas da MOPN com grupos amina reativos da AAm e MBAAm. (ARVIDSSON *et al.*, 2003; YAO *et al.*, 2007; HERMANSON 2003) Tais características químicas mencionadas evidenciam a capacidade da MOPN atuar como um co-monômero na síntese de criogéis.

Neste contexto, o objetivo do trabalho foi produzir criogéis de poli(acrilamida) adicionados de mucilagem de ora-pro-nobis, visando o seu uso como um co-monômero, permitindo a obtenção de um adsorvente mais natural. As matrizes monolíticas produzidas foram caracterizadas morfológicamente, mecanicamente, quimicamente e termicamente.

Material e Métodos

Materiais

Água ultrapura, acrilamida (AAm, 99%), N,N-metileno-bis-acrilamida (MBAAm, 99%), alil glicidil éter (AGE), ácido cítrico, persulfato de amônio (APS) e N,N,N,N-tetrametiletlenodiamina (TEMED, 99%). Todos os reagentes apresentavam grau analítico.

Obtenção da Mucilagem de Ora-pro-nobis

A obtenção da mucilagem foi realizada seguindo procedimento de Lima Junior *et al.* (2013) com modificações. Primeiramente, as folhas de OPN foram trituradas e homogeneizadas em água na proporção de 1 kg de folhas para 2,5 L de água à temperatura de 100 °C por 10 minutos utilizando um liquidificador industrial (Metvisa LG10, Brasil). Na sequência, as amostras foram colocadas em banho termostático (Quimis, q-215-2) à 65 °C por 6 h. A mistura foi filtrada manualmente com tecido

organza, seguido de filtração à vácuo utilizando funil de Buchner acoplado a uma bomba a vácuo (Primar MC 1284, Brasil). Em seguida, o material foi centrifugado a $4680 \times g$. O líquido remanescente foi adicionado de etanol na proporção de 3:1 (etanol:extrato bruto) e o precipitado foi congelado, seco em liofilizador (Edwards, modelo 4KR) e moído em moinho de bolas (P Labor, modelo SP-38).

Síntese dos criogéis

Os criogéis foram sintetizados segundo metodologia adaptada de Veríssimo *et al.* (2017). Primeiramente, os monômeros AAm, MBAAm, mucilagem de OPN em pó e ácido cítrico em diferentes concentrações (Tabela 1) foram dissolvidos em 20 mL de água ultrapura sob condições de refrigeração. Na sequência, a mistura foi agitada até a completa solubilização e transferida para um balão volumétrico de 25 mL, tendo seu volume completado com água ultrapura. O início da polimerização ocorreu com a adição de 100 μL de APS (27,5% m/v) e 23,8 μL de TEMED. Em seguida, a solução foi vertida em seringas de 5 mL, vedadas e colocadas em banho termostático a uma temperatura inferior a zero por 24 h. Posteriormente, os criogéis foram descongelados, retirados das seringas, lavados com água deionizada e secos em estufa a 60 °C por 48 h. Também foi sintetizado um criogel puro (isento de mucilagem de OPN e ácido cítrico), seguindo as etapas descritas anteriormente, sendo adicionado de 1 mL de AGE. A síntese do criogel puro ocorreu em banho termostático à -12 °C por 24 h, seguido de descongelamento, lavagem com água e secagem a 60 °C.

Avaliação das concentrações de AAm, MBAAm, ácido cítrico e mucilagem de OPN na síntese do criogel

Foi empregado um delineamento inteiramente casualizado (DIC) a fim de avaliar o efeito das diferentes concentrações de AAm, MBAAm, mucilagem de OPN e ácido cítrico na formação do criogel. Foram realizados 16 tratamentos conforme apresentado na Tabela 1. Os tratamentos foram realizados em triplicata.

Os criogéis sintetizados foram descongelados, lavados com água deionizada e secos em estufa a 60 °C por 48 h. Alguns tratamentos não formaram gel e após a etapa de secagem, apenas o tratamento 9 apresentou estrutura característica de criogel. Assim, o tratamento 9 foi posteriormente submetido a diferentes temperaturas de polimerização.

Tabela 1 - Concentrações de AAm, MBAAm, ácido cítrico e mucilagem de OPN testadas na síntese de criogéis supermacroporosos, com polimerização a -12 °C

Tratamento	AAm (g)	MBAAm (g)	Ácido cítrico (g)	Mucilagem de OPN (g)
1	1,185	0,1588	0	0,1588
2	0,5925	0,1588	0	0,1588
3	1,185	0,0794	0	0,1588
4	0,5925	0,0794	0	0,1588
5	1,185	0,1588	0,1	0,1588
6	0,5925	0,1588	0,1	0,1588
7	1,185	0,0794	0,1	0,1588
8	0,5925	0,0794	0,1	0,1588
9	1,185	0,1588	0	0,0794
10	0,5925	0,1588	0	0,0794
11	1,185	0,0794	0	0,0794
12	0,5925	0,0794	0	0,0794
13	1,185	0,1588	0,1	0,0794
14	0,5925	0,1588	0,1	0,0794
15	1,185	0,0794	0,1	0,0794
16	0,5925	0,0794	0,1	0,0794

Fonte: Do autor (2021).

Avaliação da temperatura de polimerização do criogel

O tratamento 9 foi submetido a diferentes temperaturas (-1,5 °C, -9 °C e -12 °C) como descrito na Tabela 2, visando avaliar a melhor temperatura de crio-polimerização para a formação do criogel. Todos os tratamentos foram realizados em triplicata.

Tabela 2 - Condições experimentais de temperatura e concentração de monômeros avaliadas na síntese de criogéis supermacroporosos

Tratamento	Temperatura °C	AAm (g)	MBAAm (g)	Mucilagem de OPN (g)
A	-12	1,185	0,1588	0,0794
B	-9	1,185	0,1588	0,0794
C	-1,5	1,185	0,1588	0,0794

Fonte: Do autor (2021).

Os criogéis obtidos na temperatura de polimerização (-12 °C) que deu origem a um monólito com as características de um criogel convencional foram submetidos à caracterização química, morfológica e térmica.

Caracterização morfológica dos criogéis: capacidade de inchamento, grau de expansão, porosidade e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A capacidade de inchamento foi avaliada utilizando-se seis amostras de criogel secas (0,15 g e 2 cm). As amostras secas foram pesadas, reidratadas com água deionizada e mantidas em um béquer por 24 h. Posteriormente, as amostras saturadas com água foram pesadas novamente e a capacidade de inchamento foi calculada a partir da equação 1 (SAVINA, MATTIASSOM, GALAEV, 2005).

$$S (g g^{-1}) = \frac{m_w - m_d}{m_d} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde S é a capacidade de inchamento (kg/kg), m_w é a massa do criogel saturado (kg) e m_d é a massa do criogel desidratado (kg).

O grau de expansão foi avaliado utilizando-se seis amostras de criogéis previamente desidratadas e pesadas. Na sequência, estas amostras foram saturadas com água destilada à temperatura ambiente por 24 h e, em seguida, foram inseridas em proveta graduada contendo um volume de água conhecido (V_1) e após a imersão dos criogéis foi obtido o novo volume (V_2). O grau de expansão é obtido a partir da equação 2 (FONTAN, 2013).

$$ED = \frac{V_2 - V_1}{m_d} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde ED é o Grau de expansão (L/kg), V_1 é o volume inicial de água na proveta (L), V_2 é o volume final lido após inserção do criogel (L) e m_d é a massa do criogel desidratado (kg).

A porosidade total (φ_T), fração de água ligada (φ_{wb}), fração de polímero seco (φ_d), fração de macroporos (φ_M), meso e microporos (φ_m) foram determinadas após os criogéis desidratados permanecerem 11 dias em um dessecador contendo solução saturada de sulfato de potássio a 25 °C. Em seguida, as massas dos criogéis foram pesadas. Posteriormente, os criogéis foram imersos em 50 mL de água destilada por 24 h e pesados novamente. Seis criogéis contendo mucilagem de OPN foram usados nesta análise. Os parâmetros φ_T , φ_{wb} , φ_d , φ_M e φ_m foram determinados através das equações (3) a (7) (PAIVA, 2019).

$$\varphi_{wb} = \frac{m_{wb} - m_d}{m_s} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\varphi_d = \frac{m_d}{m_s} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\varphi_M = \frac{m_s - m_e}{m_s} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\varphi_m = \frac{m_e - m_{wb}}{m_s} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\varphi_T = \frac{m_s - m_{wb}}{m_s} = \varphi_M + \varphi_m \quad (\text{Eq. 7})$$

onde m_s é a massa de criogel hidratado (kg), m_d é a massa de criogel desidratado (kg), m_e é a massa do criogel espremido (kg) e m_{wb} é massa do criogel com água ligada (kg).

Para avaliar a microestrutura superficial da matriz, três amostras de criogéis desidratados foram quebradas manualmente na região central e, em seguida, foram fixadas em suporte adequado (stubs). As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss LEO EVO 40 XVP, Oberkochen, Germany).

Caracterização química do criogel: Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Calorimetria diferencial de Varredura (DSC)

Para a análise de FTIR, o criogel proveniente do melhor tratamento contendo os monômeros AAm, MBAAm e MOPN, foi desidratado e transformado em pó. Em seguida, o material obtido foi analisado por meio da técnica de refletância total atenuada na região infravermelha de 4000-400 cm^{-1} em um espectrofotômetro Bruker (Vertex 70, EUA). Amostras de MOPN e criogel também foram analisadas por FTIR.

Aproximadamente 3,5 mg de amostra triturada de criogel puro, criogel com mucilagem e mucilagem pura foram analisadas em um calorímetro diferencial de varredura (Shimadzu, DSC-60) utilizando uma célula de alumínio como referência. As amostras foram aquecidas de 28 °C a 230 °C a uma taxa de 10 °C min^{-1} sob fluxo de nitrogênio na taxa de 50 mL min^{-1} (OLIVEIRA *et al.*, 2019a).

Resultados e Discussão

Síntese dos criogéis

A partir das condições experimentais avaliadas no DIC (Tabela 1), observou-se que apenas os tratamentos 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11 e 12 resultaram na formação de gel, sendo que o tratamento 9 resultou em um criogel com melhor estrutura macroporosa, como pode ser visto na Figura 1. Nota-se que o melhor tratamento foi o que apresentou as menores concentrações de mucilagem de OPN, ausência

de ácido cítrico e as maiores concentrações de AAm e MBAAm, demonstrando a importância desses polímeros para formação do criogel.

Figura 1 - Criogéis secos sintetizados a -12°C a partir da polimerização de AAm, MBAAm e mucilagem de OPN



Fonte: Dos autores, 2021.

Um ponto importante a se destacar é que em nenhum dos tratamentos nos quais foram adicionados ácido cítrico como agente reticulante foi observada formação de gel. De acordo com Shi *et al.* (2008) isso deve-se ao fato de que, apesar de o ácido cítrico apresentar grupos carboxila que fazem ligações covalentes com os grupos hidroxila dos polímeros, quando submetida a temperaturas de congelamento, essa reticulação pode não acontecer ou caso aconteça, a taxa de reticulação parece ser bastante reduzida a ponto de não formar a estrutura de gel.

Avaliando a temperatura de polimerização do tratamento 9 (Tabela 2), que correspondeu a melhor condição experimental para produção de criogéis com melhor aparência, pode-se perceber que somente na temperatura de -12°C obteve-se uma matriz macroporosa. Quando empregadas as temperaturas de $-1,5^{\circ}\text{C}$ e -9°C não houve formação dos criogéis porosos, o que pode ser atribuído à menor velocidade de congelamento do solvente e a formação de gelo ocorreu mais lentamente do que a polimerização dos monômeros (LOZINSKY *et al.*, 1986). Desta forma, a polimerização ocorreu em uma fase mais diluída, gerando uma estrutura gelatinosa e com redução ou ausência de poros, como pode-se observar na Figura 2.

Figura 2 - Criogéis sintetizados a -12°C , -9°C e $-1,5^{\circ}\text{C}$ (tratamento 9), após o processo de lavagem e secagem.



Fonte: Dos autores, 2021.

Caracterização morfológica dos criogéis

Foi realizada uma caracterização química e morfológica dos criogéis provenientes do tratamento A (Tabela 2), uma vez que estas matrizes apresentaram melhor aparência e formação de monólito macroporoso. Os resultados da caracterização morfológica estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização morfológica dos criogéis obtidos a partir da síntese de AAm, MBAAm e mucilagem de OPN (tratamento A)

Parâmetro avaliado	Resultados médios
Capacidade de inchamento (S)	$21,3979 \pm 0,9334$ kg/kg
Grau de expansão (ED)	$26,3602 \pm 0,9165$ L/kg
Fração de água ligada (φ_{wb})	$0,0072 \pm 0,0008$
Fração de polímero seco (φ_d)	$0,0447 \pm 0,0019$
Fração de macroporos (φ_M)	$0,5822 \pm 0,0151$
Fração de meso e microporos (φ_m)	$0,3659 \pm 0,0145$
Porosidade total (φ_T)	$0,9480 \pm 0,0020$

Fonte: Dos autores, 2021.

A capacidade de inchamento indica a capacidade da matriz em absorver água. Criogéis que apresentam elevada intumescência, quando inchados, são mais maleáveis e apresentam menor resistência à deformação (FONTAN, 2013). Conforme demonstrado na Tabela 3, os criogéis produzidos apresentaram alta capacidade de retenção de água em sua estrutura, devido a característica hidrofílica dos hidrocoloides formadores da mucilagem de OPN presente na composição desta matriz. O valor médio da capacidade de inchamento do criogel produzido foi de $21,3979 \pm 0,9334$ kg/kg. Este valor foi próximo ao encontrado por Silva *et al.* (2019) de $20,77 \pm 0,95$ kg/kg com criogéis de poliacrilamida contendo 6% de monômeros e bastante superior ao encontrado por Neves *et al.* (2020) $11,81 \pm 0,62$ kg/kg para criogéis de poliacrilamida funcionalizados com L-triptofano.

Para o grau de expansão foi observado um valor médio de $26,3602 \pm 0,9165$ L/kg. Este valor foi semelhante ao encontrado por Silva *et al.* (2019) para criogéis de poliacrilamida sem funcionalização química ($25,55 \pm 2,10$ L/kg) e superior ao encontrado por Neves *et al.* (2020) para criogéis de poliacrilamida funcionalizados com L-triptofano ($13,18 \pm 0,52$ L/kg). O elevado grau de expansão obtido na caracterização dos criogéis produzidos indica que uma pequena massa do criogel ocupa um grande volume quando hidratado.

Os criogéis obtidos a partir do tratamento A (Tabela 2) apresentaram valores de porosidade de $0,9480 \pm 0,0020$. De acordo com Gonçalves (2016), valores de porosidade acima de 80% indicam que a estrutura do criogel é quase inteiramente composta por poros. Os criogéis produzidos apresentam valor de porosidade total semelhante ao encontrado por Silva *et al.* (2019) para criogéis de poliacrilamida contendo 6% de monômeros ($0,941 \pm 0,003$) e maior que o obtido por Neves *et al.* (2020) em criogéis de poliacrilamida funcionalizados com L-triptofano ($0,9152 \pm 0,0041$). Esta diferença foi atribuída ao processo de funcionalização química que pode diminuir a porosidade do criogel pela inserção de grupos funcionais em sua superfície.

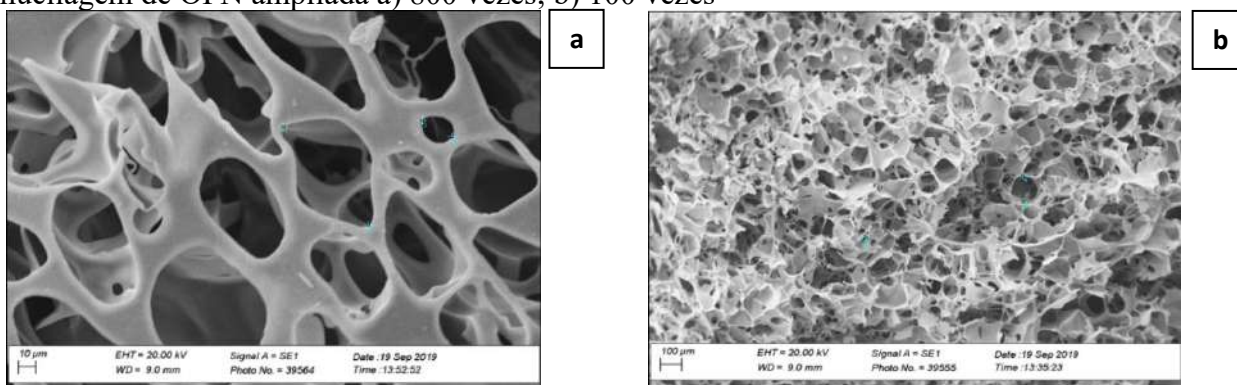
Os macroporos são os responsáveis pela menor resistência ao fluxo no interior da matriz criogênica. As frações de macroporos e de meso e microporos foram parâmetros que sofreram grande influência da adição da mucilagem de OPN quando comparados com os valores obtidos por outros autores na polimerização de criogéis de poliacrilamida isentos de mucilagem de OPN. Os valores médios obtidos foram de $0,5822 \pm 0,0151$ para fração de macroporos e $0,3659 \pm 0,0145$ para meso e microporos. Silva *et al.* (2019) obtiveram uma fração de macroporos superior ($0,828 \pm 0,019$) e Neves *et al.* (2020) obtiveram uma fração de macroporos inferior ($0,4374 \pm 0,0997$). Em relação à fração de meso e microporos Silva *et al.* (2019) e Neves *et al.* (2020) observaram resultados inferiores, sendo $0,113 \pm 0,020$ e $0,2643 \pm 0,0497$, respectivamente.

A fração de água ligada é o parâmetro que indica quanto do criogel é constituído de água. O criogel produzido apresentou um valor médio de fração de água ligada de $0,0072 \pm 0,0008$, valor próximo a $0,0060 \pm 0,0019$ que foi observado por Neves *et al.* (2020). Já o valor médio obtido para a fração de polímeros secos foi de $0,0447 \pm 0,0019$, sendo este similar ao valor médio apresentado por Silva *et al.* (2019) que obteve um resultado de $0,046 \pm 0,002$.

Como pode-se observar nas Figuras 3 (a) e (b), os criogéis derivados de poliacrilamida e mucilagem de OPN apresentaram uma estrutura macroporosa, com grande quantidade de poros interconectados, de formatos diversos e tamanhos que variam entre 20 e 141 μm . O elevado tamanho destes poros permite que a matriz seja utilizada como adsorvente em soluções concentradas e particuladas, como extratos brutos. Os criogéis produzidos apresentam tamanhos de poros superiores aos obtidos em outros trabalhos, como encontrado por Gonçalves (2016) que observou em criogéis

de poliacrilamida funcionalizados pelo método glutaraldeído poros de 15 a 70 μm . Já Oliveira *et al.* (2019a) reportaram resultados de tamanho de poros de 5 a 70 μm para criogéis de poliacrilamida funcionalizados com L-triptofano.

Figura 3 - Microfotografia por MEV da seção transversal do criogel de poliacrilamida com mucilagem de OPN ampliada a) 800 vezes; b) 100 vezes



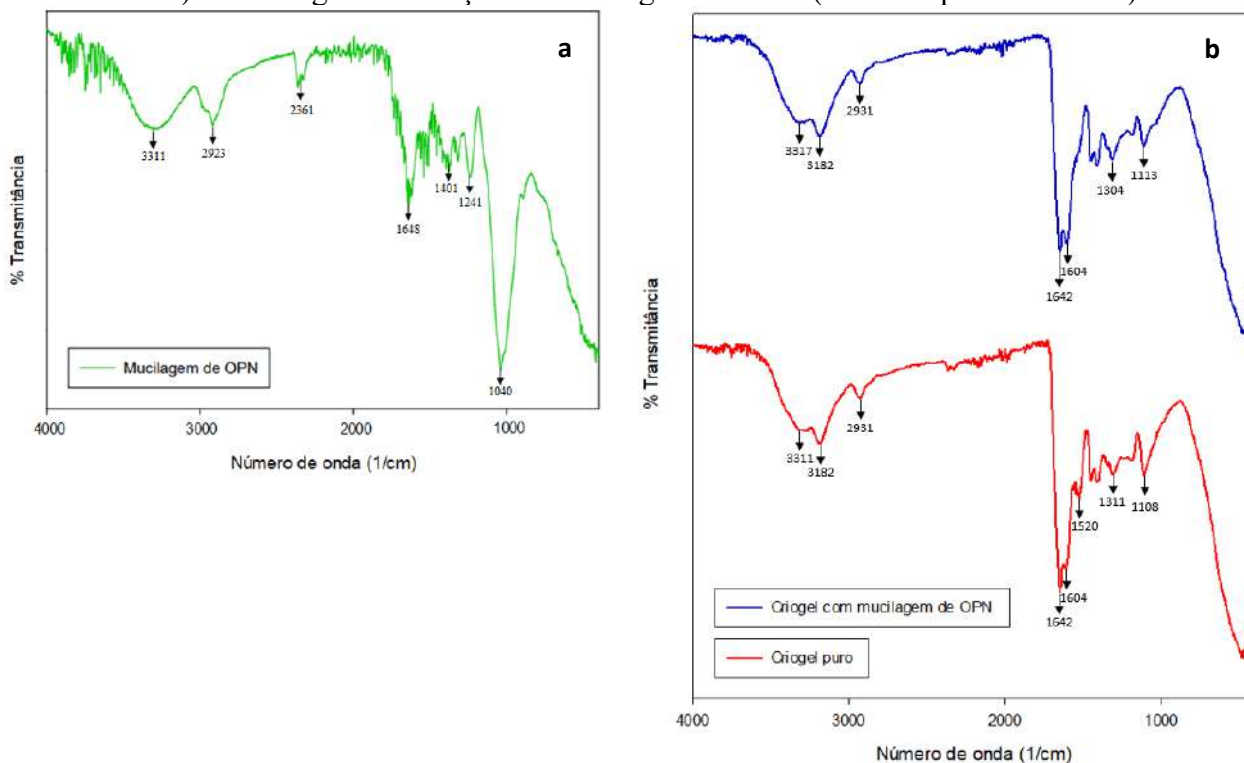
Fonte: Dos autores, 2021.

Caracterização química dos criogéis: FTIR e DSC

A análise de espectroscopia por FTIR foi utilizada para a identificação dos grupos funcionais da mucilagem de ora-pro-nobis (Figura 4a) e dos criogéis de poliacrilamida puro e acrescidos de MOPN (Figura 4b). De acordo com a Figura 4a, a banda de maior intensidade está localizada na região 1040 cm^{-1} . Esta banda está associada a deformação simétrica C-O-C, correspondente aos carboidratos presentes nas paredes celulares, e ao alongamento de grupos laterais C-OH (OLIVEIRA, 2019b). A absorção na região 1040 cm^{-1} pode ser atribuída à presença da arabinogalactana oriunda da *Pereskia aculeata* Miller (CONCEIÇÃO, 2013). Já a região 3311 cm^{-1} é atribuída à presença de água e de grupos hidroxila (OH), presente nas unidades monossacarídeas da arabinogalactana. A absorção em 2923 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo CH_2 dos ácidos graxos, e o pico 2361 cm^{-1} corresponde ao alongamento CH (OLIVEIRA, 2019b).

As mucilagens vegetais são frequentemente formadas por ácido urônico, que é um ácido constituído de grupamento carboxila. A função carboxílica ($-\text{COO}$) é representada nas regiões de 1648 cm^{-1} , com alongamento das ligações C=C e C=O, 1401 cm^{-1} , com vibrações de flexão C-OH e C-CH, e 1241 cm^{-1} com estiramento do grupo C-O (CONCEIÇÃO, 2013; OLIVEIRA, 2019b). A banda na região 1648 cm^{-1} também pode estar relacionada à presença de amidas primárias e secundárias presentes nas proteínas da mucilagem (SANTOS *et al.*, 2012).

Figura 4 – a) FTIR da mucilagem de OPN; b) comparação de FTIR do criogel puro (indicado pela linha vermelha) e do criogel com adição de mucilagem de OPN (indicado pela linha azul)



Fonte: Dos autores, 2021.

A Figura 4b compara os espectros obtidos por FTIR do criogel puro (linha indicada em vermelho) e do criogel de poli(acrilamida) acrescido de MOPN (linha indicada em azul). As bandas de absorção entre 3317 cm^{-1} e 3182 cm^{-1} no criogel com MOPN e entre 3311 cm^{-1} e 3182 cm^{-1} no criogel puro são referentes ao estiramento do grupo OH, associado à presença de água nas matrizes, e ao alongamento do grupo NH, presente nas amidas primárias dos criogéis. Já o pico 2931 cm^{-1} presente nas duas matrizes é atribuído à presença de ligações de alongamento C-H alifático (NEVES *et al.*, 2020).

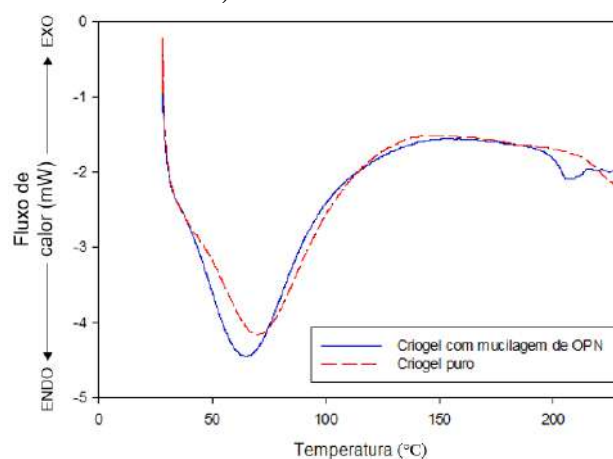
As bandas nas regiões de 1642 cm^{-1} a 1604 cm^{-1} no criogel com mucilagem de OPN e no criogel puro são características do grupamento amida. Estas vibrações são provenientes da ligação entre os monômeros de AAm e MBAAm, e são frequentemente observadas em criogéis constituídos de poli(acrilamida) (OLIVEIRA *et al.*, 2019a).

De acordo com Tao, Wang e Sun (2014), a banda em 1520 cm^{-1} presente no criogel puro está relacionado às vibrações de alongamento, presentes no grupo amino. No criogel com mucilagem, provavelmente não houve formação de pico nesta região pois os compostos presentes na mucilagem reagiram com o excesso de grupamentos amino da acrilamida (TAO *et al.*, 2014). As bandas observadas em 1311 e 1304 cm^{-1} correspondem a flexões simétricas do grupo CH₂ da molécula de

acrilamida (SILVA *et al.*, 2019). Outras bandas relevantes da análise correspondem aos picos 1113 e 1108 cm^{-1} , na qual indica o alongamento do grupo C-O devido à presença do radical epóxi proveniente do AGE, referente ao criogel puro (Figura 4b), e ao estiramento do grupo C-O-C, característico de polissacarídeos como manose, arabinose e ramnose, referente ao criogel com mucilagem da OPN (Figura 4b) (SILVA *et al.*, 2019; CONCEIÇÃO *et al.*, 2013).

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) são utilizadas para avaliar as transições físicas e químicas nos materiais em função do tempo e da temperatura. A Figura 5 apresenta o termograma DSC obtido para o criogel puro e para o criogel contendo mucilagem de OPN.

Figura 5 – Termogramas DSC do criogel contendo mucilagem de OPN (indicado pela linha azul) e criogel puro (indicado pela linha vermelha)



Fonte: Dos autores, 2021.

Na Figura 5, a curva em vermelho descreve os eventos térmicos do criogel puro. Pode-se observar a ocorrência de um evento endotérmico que se iniciou em 33°C, teve seu pico em 70 °C e terminou em 140 °C. Este evento térmico indica evaporação da água residual presente na estrutura do criogel (SILVA *et al.*, 2019). Já na curva indicada em azul, que descreve os eventos térmicos do criogel adicionado de MOPN, pode-se observar a ocorrência de dois eventos endotérmicos. O primeiro evento endotérmico, que se iniciou a 33 °C, teve seu pico em 65 °C e terminou em aproximadamente 133 °C, semelhante ao observado na curva do criogel puro, indica evaporação da água residual no criogel (SILVA *et al.*, 2019). O segundo evento endotérmico iniciou-se em 195 °C e terminou em 214 °C e, segundo Conceição (2013), este evento pode ser relacionado ao início do processo de degradação da mucilagem que foi adicionada nos criogéis produzidos.

Conclusão

Foi realizada a produção de criogéis de poliacrilamida com substituição parcial de monômeros sintéticos por mucilagem de ora-pro-nobis. Os criogéis contendo mucilagem de OPN apresentaram uma estrutura altamente porosa com poros interconectados. O criogel adicionado da mucilagem de OPN apresentou características típicas de uma matriz macroporosa de adsorção. A adição de mucilagem de OPN na sintetização de criogéis de poliacrilamida possibilitou a redução na adição do reticulante MBAAm no preparo do adsorvente. Os resultados obtidos neste trabalho abrem novas perspectivas relacionadas ao uso de mucilagens naturais na síntese de adsorventes cromatográficos menos poluentes.

Referências

- ARVIDSSON, P. *et al.* Direct chromatographic capture of enzyme from crude homogenate using immobilized metal affinity chromatography on a continuous supermacroporous adsorbent. **Journal of Chromatography A**. v. 986, p. 275-290, 2003.
- CONCEIÇÃO, M. C. **Otimização do processo de extração e caracterização da mucilagem de Ora-Pro-Nóbis (*Pereskia aculeata* Miller)**. 2013. 122 p. Tese (Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
- FONTAN, R. C. I. **Desenvolvimento e caracterização de trocador catiônico supermacroporoso para a purificação de macromoléculas**. 2013. 148 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.
- GONÇALVES, G. R. F. **Desenvolvimento de adsorventes supermacroporosos para a purificação de lecitinas por afinidade com açúcares**. 2016. 91 p. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2016.
- HERMANSON, G. T. **Bioconjugate techniques**. Ed. Academic press, 2013
- KUMAR, A. **Supermacroporous cryogels: Biomedical and Biotechnological Applications**. 1. ed. Karaton: CRC Press, 2016. 496p.
- LIMA JÚNIOR, F. A. *et al.* Response surface methodology for optimization of the mucilage extraction process from *Pereskia aculeata* Miller. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 1, p. 38–47, 2013.
- LOZINSKY, V. I. *et al.* Study of cryostructurization of polymer systems. VI. The influence of the process temperature on the dynamics of formation and structure of cross-linked polyacrylamide cryogels. **Acta Polymerica**. v. 37, p. 142-146, 1986.
- MARCUZ, C. **Síntese e avaliação de criogel monolítico contendo grupo epóxi reativo com O-FOSFO-L-TIROSINA pra adsorção de IgG e seus fragmentos**. 2019. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

MARTIN, A. A. *et al.* Chemical structure and physical-chemical properties of mucilage from the leaves of *Pereskia aculeata*. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 20–28, 2017.

MORAIS, L. C. **Síntese e caracterização de hidrogéis a partir de alginato e mucilagem de ora-pro-nobis (*Pereskia aculeata* Miller)**. 2019. 84 p. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

NEVES, I. C. O. *et al.* Amino acid-based hydrophobic affinity cryogel for protein purification from ora-pro-nobis (*Pereskia aculeata* Miller) leaves. **Jour. of Chromat. B**, v. 1161, p. 122435, 2020.

OLIVEIRA, A. C. F. *et al.* Capture of lysozyme on macroporous cryogels by hydrophobic affinity chromatography. **Separation Science and Technology**, v. 55, n. 11, p. 2012-2024, mai. 2019a

OLIVEIRA, J. L. **Emprego da folha e de material extraído da folha de ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata* Miller) na remoção de íons Cd²⁺ e Pb²⁺ de soluções aquosas**. 2019. 81 p. Dissertação (Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019b.

PAIVA, T. S. **Desenvolvimento e estudo termodinâmico de um adsorvente macroporoso hidrofóbico funcionalizado com radical butil**. 2019. 54 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2019.

SANTOS, P. M. *et al.* Utilização da microespectroscopia infravermelha (FT-IR) para teste de algoritmos estatísticos na diferenciação dos micro-organismos *Candida albicans*, *Candida dubliniensis* e *Candida parapsilosis*. **Rev. Bras. de Engen. Biom.** v. 28, n. 4, p. 398-409, 2012.

SAVINA, I. N.; MATTISSON, B.; GALEAEV, I. Y. Graft polymerization of acrylic acid onto macroporous polyacrylamide gel (cryogel) initiated by potassium diperiodatocuprate. **Polymer**, v. 46, n. 23, p. 9596 – 9603, 2005.

SCHULTZ, C. J. Glycoproteins, Plant. In W. J. Lennarz & M. D. Lane (Eds.), *Encyclopedia of Biological Chemistry (Second Edition)*. pp. 465-468. Waltham: Academic Press, 2013.

SHI, R. *et al.* The effect of citric on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 4, p. 763-770, 2008.

SILVA, J. F. *et al.* Enhancements in sugar immobilization in polymeric macroporous matrices for affinity capture. **Applied Polymer Science**, v. 136, p. 47956, 2019.

SILVA, J. *et al.* Three Decades of Advances in Arabinogalactan-Protein Biosynthesis. **Front Plant Sci.** v. 11, p. 610377, 2020

TAO, S. *et al.* Coating of nanoparticles on cryogel surface and subsequent double-modification for enhanced ion-exchange capacity of protein. **Journal of Chromatography A**, v. 1359, p. 76-83, set. 2014.

VERÍSSIMO, L. A. A. *et al.* Preparation of an affinity cryogel column for lysozyme purification. **Separation Science and Technology**, v. 52, n. 12, p. 1973-1982, 2017.

YAO, K. *et al.* In-situ graft-polymerization preparation of cation-exchange supermacroporous cryogel with sulfo groups in glass columns. **Journal of Chromatography A**. v. 1157, p. 246-251, 2007.

04 Capítulo

Análise das inserções
dos objetivos da Agenda
2030 nas práticas
organizacionais de
uma empresa familiar
de Queijo Minas
Frescal artesanal



Capítulo 4

Análise das inserções dos objetivos da Agenda 2030 nas práticas organizacionais de uma empresa familiar de Queijo Minas Frescal artesanal

Laira Helena Telmo Rios*¹; Amanda Freitas Lima de Almeida¹; Ilana Racowski²

Resumo

Os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) fazem parte da Agenda 2030 que foi instituída para que os governos, as empresas e a sociedade civil pudessem alavancar o nível de sustentabilidade mundial. São objetivos que devem ser alcançados até 2030 e que equilibram as três dimensões do desenvolvimento sustentável: a econômica, a social e a ambiental. Diante deste prazo estabelecido, este trabalho visa o estudo da possibilidade de implementação de objetivos (ODS) em uma pequena empresa que fabrica Queijo Minas Frescal de forma artesanal e está localizada na própria área de obtenção da matéria prima; ou seja, uma empresa situada em uma fazenda de gado leiteiro. Para tal, utilizou-se como norteador da análise e possibilidade de implementação destes objetivos (ODS) o Guia dos ODS para as Empresas, elaborado pelo SDG COMPASS, com adaptações; bem como a metodologia SMART para definição das metas e considerou-se que a empresa não tenha qualquer ação sustentável já instituída. Assim foi possível a inserção de 9 dos 17 objetivos (ODS) nas práticas empresariais de modo simples e acessível ao pequeno produtor, sendo que as mudanças irão contribuir para uma produção sustentável com crescimento econômico, recuperação e preservação do meio ambiente, consumo consciente de água e energia e parcerias vantajosas.

Palavras-chave: Impacto ambiental. Processo produtivo. Transformações benéficas.

Introdução

Acreditando-se ter sido o primeiro tipo de queijo a ser produzido no Brasil, o Queijo Minas Frescal é uma das variedades mais consumida pela população brasileira de todos os níveis sociais (SANGALETTI, 2007). É um queijo de massa crua, fabricado a partir do leite de vaca pasteurizado, não cozido e não maturado, sendo embalado e comercializado assim que é finalizado (SEBRAE;

¹ Discente, Engenharia de Alimentos, Faculdade de Tecnologia Termomecânica.

² Docente, Engenharia de Alimentos, Faculdade de Tecnologia Termomecânica.

* E-mail para correspondência: laira.telmo@gmail.com

ESPM, 2008). O produto possui alto teor de umidade, consistência mole e textura fechada (ABIQ, 2019), baixa validade, 21 dias com a embalagem fechada e refrigerado, e deve ser consumido em até 5 dias após aberto (NOGUEIRA; LUBACHEVSKY; RANKIN, 2005). É tipicamente consumido no café da manhã, puro ou com pães e biscoitos, e também é apreciado com doces e compotas, além de ser associado a dietas por possuir baixo teor de gordura (SEBRAE; ESPM, 2008).

O Queijo Minas Frescal é o quarto queijo mais popular no país, representando 6% do consumo brasileiro, após os queijos muçarela (30%), prato (20%) e requeijão (8%) (EMBRAPA, 2018), é de grande aceitação e fácil produção na própria fazenda, por isso é difundido entre os pequenos produtores de leite (CARNEIRO; RODRIGUES, 2013). A existência de inúmeros pequenos e micro laticínios atuando no âmbito regional e fora do domínio do Serviço de Inspeção Federal é uma notável característica apresentada pelo mercado de queijos nacional. Como há um predomínio de pequenos produtores, há certa dificuldade na obtenção de informações oficiais sobre a real produção de queijos no país, já que não há registro oficial da produção das micro e pequenas empresas informais (SEBRAE; ESPM, 2008).

A fabricação do Queijo Minas é simples e de fácil execução, deste modo a primeira etapa é o recebimento do leite cru e sua cõa, para retirada de impurezas macroscópicas. Em seguida, pasteuriza-se a matéria prima; ou seja, o leite é aquecido até atingir uma temperatura entre 62° e 65°C durante 30 minutos, logo em seguida é resfriado de 35° a 37°C e poderá receber os ingredientes necessários (LIMA *et al.*, 2009). No tanque de produção, o fermento láctico (impossibilita o crescimento de bactérias indesejáveis), o cloreto de cálcio (devolve a possível perda de cálcio durante a pasteurização) e o coalho (constituente enzimático que atua na coagulação da caseína) são adicionados a matéria prima e se mexe manualmente com agitador; iniciando a coagulação (JESUS *et al.*, 2020). Avalia-se então o ponto da coalhada, que deve ser firme e gelatinosa, além de apresentar o soro esverdeado; ao ser aprovada faz-se o corte da mesma e em seguida, faz-se um rápido repouso e a segunda mexedura. O soro é retirado, e a massa de queijo é enformada, virada algumas vezes e mantida sob refrigeração; por fim, faz-se a salga e o queijo está pronto para ser embalado. Normalmente, eles são acomodados em sacos plásticos fechados com nó ou lacres de metal; e estocado sob refrigeração para posterior expedição (SENAR, 2011; HOFFMANN; SILVA; VINTURIM, 2002).

Embora a fabricação seja acessível e rápida, pode contribuir contrariamente ao meio ambiente, gerando impactos negativos, como: produção de energia térmica, gasto de energia elétrica, o uso de embalagem e o consumo de água (JÚNIOR *et al.*, 2016). A energia térmica é proveniente dos processos de pasteurização e resfriamento, muitas etapas fazem uso da energia elétrica, da mesma

forma que o uso de água, devido aos equipamentos e a sua limpeza. Além disso, o componente mais poluente e nocivo é o soro de leite (LEITE *et al.*, 2012 citado por SILVA *et al.*, 2020). Ao ser descartado de maneira inadequada e já que possui carga orgânica elevada, o soro ocasiona numerosos impactos ambientais negativos (SANTOS *et al.*, 2015 citado por SILVA *et al.*, 2020), como o aumento da demanda bioquímica de oxigênio e o risco de eutrofização dos rios quando descartado nos corpos hídricos (FAGUNDES; VEIGA; SOUZA, 2019).

Ao se analisar a cadeia produtiva do Queijo Minas Frescal, observa-se questões que poderiam ser trabalhadas a fim de reduzir os danos causados ao meio ambiente; e para auxiliar a busca por ações benéficas por parte das empresas, tem-se o Guia dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) para as Empresas (SDG COMPASS, 2015). Tal documento expõe como os objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) afetariam os negócios, oferecendo ferramentas e conhecimento a fim de colocar a sustentabilidade em prática. São 17 os objetivos (ODS) apresentados pela Agenda 2030, conforme apresentado na Figura 1 (ONU, 2015).

Figura 1 - Os objetivos de desenvolvimento sustentável da agenda 2030



Fonte: ONU, 2015.

Os objetivos (ODS) da Agenda 2030 definem prioridades e aspirações mais abrangentes e ambiciosas do que os Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODM), seus antecessores, e buscam mobilizar os governos, as empresas e a sociedade civil em relação a diversas questões, como: desigualdade, pobreza, saúde, educação, crescimento econômico, cidades e assentamentos humanos,

consumo e produção sustentáveis, mudanças climáticas e degradação ambiental (PNUD, 2016). O guia citado anteriormente tem a finalidade de orientar e melhor encaminhar as empresas para atender as múltiplas demandas econômicas, sociais e ambientais, tornando-as hábeis para ampliar o processo de inclusão social, com a geração de emprego e renda, para utilizar de forma sustentável os recursos naturais e interferir positivamente em diversas áreas (GRI; UN GLOBAL COMPACT; WBCSD, 2015).

Pensando nisso e na aplicabilidade deste manual, o objetivo deste trabalho foi constatar quais dos 17 objetivos (ODS) são pertinentes e aplicáveis em uma empresa familiar de Queijo Minas Frescal artesanal, situada juntamente com a criação do gado leiteiro, com o intuito de aprimorar os pilares da sustentabilidade local e do seu entorno.

Material e métodos

Realizou-se uma pesquisa de cunho qualitativo exploratório, adotando-se a estratégia de estudo de caso único, já que de acordo com Eisenhardt (1989) é uma forma aceitável de construção de teoria a partir de trabalhos qualitativos de estudo de casos, envolvendo um ou mais casos para criar construtos teóricos e proposições utilizando os dados coletados. Exploratório porque permite uma maior familiaridade entre o pesquisador e o tema pesquisado. Isto foi feito através da consulta de fontes que deram base ao assunto abordado, como é o caso de levantamento bibliográfico, entrevistas com pessoas experientes no problema abordado (GIL, 2008).

Os laticínios pesquisados, na maior parte das vezes, demonstram que a presença de mulheres é para contribuição com a renda familiar ou auxílio aos homens durante a produção, sendo que no máximo há cinco colaboradores. Uma das empresas familiares analisada situa-se em um sítio no Vale do Ribeira, no município de Jacupiranga – São Paulo, compõe-se de três colaboradores – sendo duas mulheres e um homem – e produz cerca de 5 unidades diárias de Queijo Minas Frescal para venda em uma feira de produtores locais; neste caso 66,6% dos colaboradores são mulheres. Já outra, localizada no município de Araxá – Minas Gerais compõe-se de cinco mulheres, sendo 100% dos colaboradores mulheres e possui produção média de 300 peças de queijo por dia. E a terceira está localizada em Santana do Itararé – Paraná, possui três colaboradores – sendo uma mulher e dois homens – com produção de cerca de 20 peças de queijo diariamente, podendo variar conforme demanda; e neste caso 33,3% dos colaboradores são mulheres. Deve-se salientar que toda a produção encontra-se dentro de fazendas e é dependente da quantidade de leite ordenhado, ou seja, a produção está intimamente ligada ao número de vacas leiteiras e seus períodos de lactação.

Para o desenvolvimento da metodologia, inicialmente, caracterizou-se a empresa de estudo através da distinção de seus elos de produção, como também, quais as possíveis práticas sustentáveis que poderiam ser aplicadas em empresas deste porte. Em segundo lugar foi levantado o processo de produção do queijo, sendo que ele conseguiu promover uma visão sistêmica do processo estudado, bem como, levantar os impactos ambientais causados durante sua produção. Vale ressaltar que, estes impactos foram levantados a fim de nortear as possíveis mudanças que poderiam ser feitas para que os objetivos (ODS) fossem implementados.

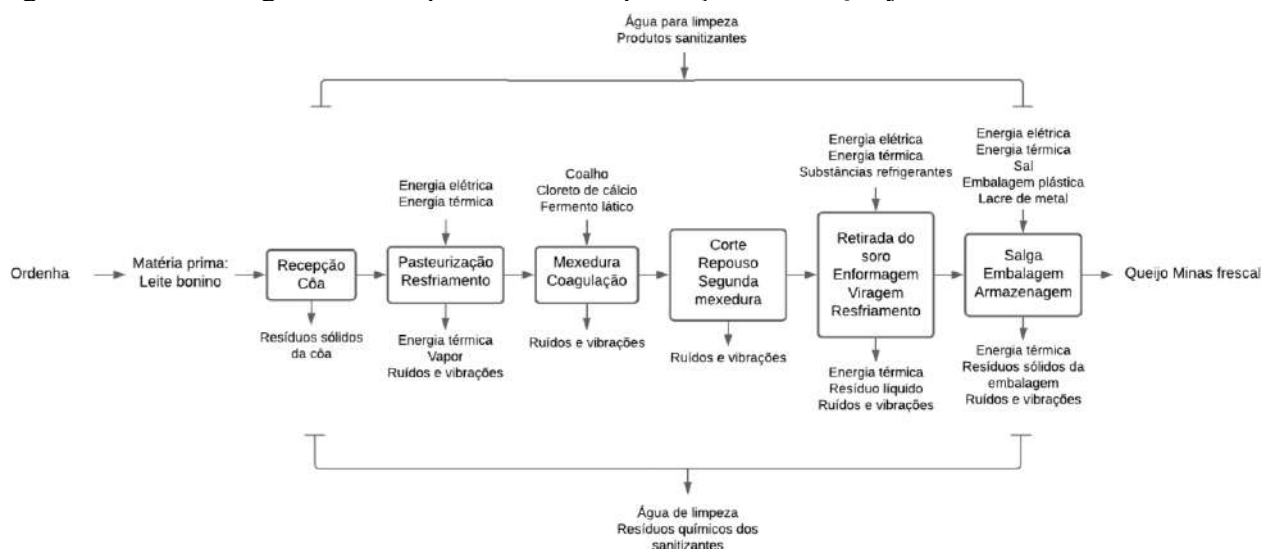
De posse destas informações foi possível seguir adiante na metodologia, identificando quais os objetivos (ODS) poderiam ser incorporados às práticas empresariais, bem como suas metas, indicadores, necessidades para cumprir a meta e as possibilidades de parcerias. Esta etapa do projeto tomou como referência o Manual elaborado pelo SDG COMPASS com adaptações (SDG COMPASS, 2015) e para a elaboração das metas foi aplicada a metodologia SMART (DRUCKER, 2011).

Resultados e discussão

A fim de se analisar a importância e adequação dos objetivos (ODS) em relação à cadeia produtiva do queijo em questão, primeiramente foi elaborado um fluxograma que descreve o processo de fabricação do Queijo Minas Frescal artesanal, desde a ordenha do gado até a obtenção do produto final, depois foi realizado o estudo da cadeia produtiva deste queijo e por fim foram estudados os possíveis objetivos (ODS) capazes de serem implementados na cadeia de tal produto.

O ponto inicial do estudo, como descrito anteriormente, foi a elaboração do fluxograma de processo de fabricação do Queijo Minas Frescal artesanal (Figura 2). Foram inseridos neste fluxograma as entradas do processo – matéria-prima, água, energia, etc., bem como as saídas – resíduos, emissões atmosféricas, efluentes, produto final, etc. Trata-se de um fluxograma que não traz apenas as entradas e saídas para a produção do produto, como também, as entradas e saídas capazes de agregar impactos ambientais nesta produção, como é o exemplo da energia utilizada no processo (energia proveniente de hidrelétrica), o fato de se ter a produção de soro descartado de forma imprópria, etc.. Estes impactos por sua vez, são capazes de auxiliar na perspectiva de inserção dos objetivos (ODS), já que suas implementações auxiliariam a pequena empresa a trabalhar em prol da sustentabilidade que trabalha em grande parte para se reduzir os impactos ambientais (CABRAL *et al.*, 2020).

Figura 2 - Fluxograma do processo de produção do Queijo Minas Frescal artesanal



Fonte: Adaptada de JÚNIOR *et al.* (2016); SENAR (2011); HOFFMANN; SILVA; VINTURIM (2002); LEITE *et al.* (2012) citado por SILVA *et al.* (2020).

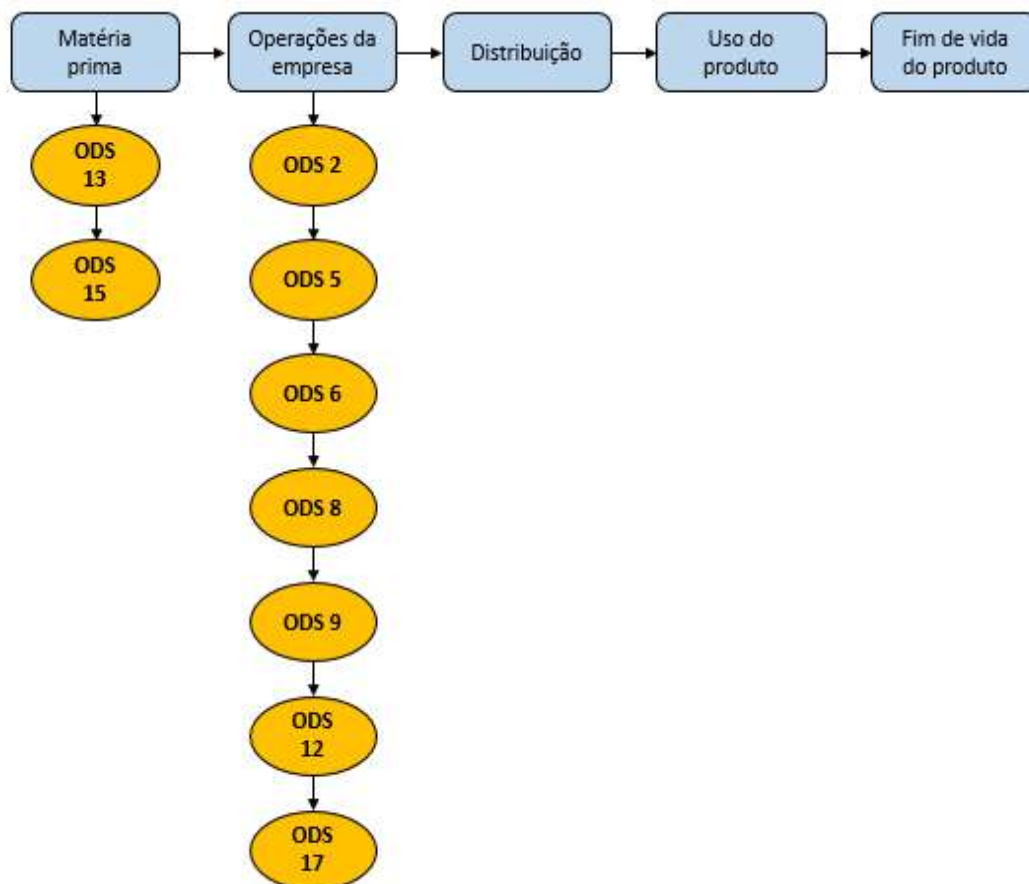
De posse do fluxograma do processo e identificação dos pontos importantes seguiu-se para a elaboração e análise da cadeia produtiva do produto em questão (Figura 3). Considera-se como cadeia produtiva da empresa familiar de Queijo Minas Frescal desde a obtenção da matéria-prima até a produção do produto final. Geralmente, em um pequeno produtor, o leite – matéria-prima utilizada para a produção do queijo – é proveniente da própria fazenda e a distribuição feita pelo próprio fazendeiro também. Desta forma, pode-se dizer que neste caso não estaríamos analisando diferentes empresas e sim uma só e mais a ação realizada, para uma possível inserção de um objetivo (ODS) poderia se estender beneficiando vários elos desta cadeia produtiva ao mesmo tempo.

A partir da análise e resultados obtidos e visando o desenvolvimento, dentro da realidade da empresa, na área de sustentabilidade em suas três dimensões; é plausível investir nos objetivos (ODS) 2, 5, 6, 8, 9, 12, 13, 15 e 17 (Tabela 1). Sendo, o objetivo (ODS) 2 (Acabar com a fome, alcançar a segurança alimentar e melhoria da nutrição e promover a agricultura sustentável): investimentos na propriedade agrícola com ações benéficas ao meio ambiente.

Para o objetivo (ODS) 5 (Alcançar a igualdade de gênero e empoderar todas as mulheres e meninas): Incluir as mulheres na linha de produção e no caso do objetivo (ODS) 6 (Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos): praticar o consumo consciente da água e fazer valer o direito de saneamento básico. Já o objetivo (ODS) 8 (Promover o crescimento econômico sustentado, inclusivo e sustentável, emprego pleno e produtivo e trabalho decente para todos): produzir diferentes produtos com resíduos aproveitáveis.

O objetivo (ODS) 9 (Construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação): utilização de materiais que auxiliem no aproveitamento da luz solar e para o objetivo (ODS) 12 (Assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis): obter um manejo ambiental saudável nos aspectos possíveis.

Figura 3 - Análise da cadeia produtiva da empresa familiar de Queijo Minas Frescal objetivando a inserção dos objetivos (ODS) nas práticas organizacionais



Fonte: Dos autores, 2021.

Os objetivos (ODS) 13 (Tomar medidas urgentes para combater a mudança climática e seus impactos) e 15 (Proteger, recuperar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres, gerir de forma sustentável as florestas, combater a desertificação, deter e reverter a degradação da terra e deter a perda de biodiversidade) corroboram com o objetivo (ODS) 2 (Acabar com a fome, alcançar a segurança alimentar e melhoria da nutrição e promover a agricultura sustentável): a agricultura sustentável está intimamente ligada ao uso consciente de terras e mudanças climáticas. E por fim, o objetivo (ODS) 17 (Fortalecer os meios de implementação e revitalizar a parceria global para o desenvolvimento sustentável): parcerias com produtores e empresas locais.

Tabela 1 - ODS passíveis de aplicação na empresa familiar

ODS	Meta	Justificativa da Meta	Indicador	Necessidades para alcance da meta	Parcerias
ODS 2	Dobrar a produtividade agrícola e a renda de pequenos produtores a partir dos resíduos gerados.	Visar uma responsabilidade, uma relação mútua e consciente com outros produtores. Tornar o produto mais saudável, já que o consumo excessivo de sódio pode gerar doenças cardiovasculares e renais.	Verificação do volume de produção por unidade de mão de obra própria e de diferentes segmentos. Redução na compra e uso da matéria prima.	- Localização de pequenos produtores. - Treinamento e conhecimento de novas técnicas de produção, para aumento de produtividade e manipulação de novos produtos. - Testes com possíveis reduções de sódio. - Repadronização na linha de produção.	Pequenos produtores.
ODS 2	Alcançar a segurança alimentar.	Produzir alimento seguro, com garantia de que não causará danos a quem consumir.	Ausência de incidentes quanto a toxi-infecções.	- Realização de cursos de boas práticas de fabricação, que podem ser realizados gratuitamente através de órgãos governamentais. - Conscientizar os colaboradores quanto à importância da manipulação e armazenamentos corretos. - Verificar periodicamente a linha de produção a fim de corrigir erros.	Nenhuma.

(continua)

Tabela 1 – ODS passíveis de aplicação na empresa familiar (continuação)

ODS 2 e 8	Praticar a coleta seletiva contribuindo para a renda de coletores.	Obter um benefício mútuo e compartilhado. Assim, diversificando o fator importante para a construção de uma cultura multifacetária.	Taxa de associados com os trabalhadores de coleta.	- Localização e disponibilidade dos coletores - Consciência e ciência de resíduos recicláveis e reutilizáveis.	Coletores de reciclagem.
ODS 5	Alcançar a igualdade de gênero.	Gerar emprego e renda às mulheres.	Igualdade em número no quadro de funcionários.	- Verificar colaboradoras disponíveis, inclusive mulheres da própria família, e interessadas em trabalhar neste setor. - Remuneração sem distinção de gênero para o exercício da mesma função.	Mulheres.
ODS 6	Eliminar os impactos nos recursos hídricos dos resíduos gerados e garantir que o uso da água esteja em níveis sustentáveis.	Garantir a sustentabilidade e redução de impactos produtivos nos recursos hídricos.	Consumo consciente da água nas atividades rotineiras. Evitar contaminação de águas subterrâneas e superficiais	- Elaboração de um plano de conscientização de uso da água para todas as partes envolvidas no processo - Desenvolver uma ação corretiva para evitar a contaminação de águas subterrâneas e superficiais pelos resíduos gerados e contribuir simultaneamente outros produtores.	Pequenos produtores

(continua)

Tabela 1 – ODS passíveis de aplicação na empresa familiar (continuação)

		Diminuição completa do despejo de efluentes em locais indevidos, como solo e cursos de água	
ODS 6	Obter saneamento básico completo.	Eliminar corretamente os efluentes gerados durante a produção.	- Exigir do governo local a instauração de saneamento básico previsto por lei.
ODS 8	Viabilizar crescimento econômico sustentável, a partir do uso de resíduos aproveitáveis.	Aumentar a renda familiar por meio de ações sustentáveis e acessíveis.	- Verificar a demanda e oferta de produtos na região. - Verificar possibilidade de implantação de uma nova linha de produção na empresa; para produção, a partir do resíduo soro, de ricota, bebida láctea e requeijão.
ODS 9 e 12	Obter infraestruturas sustentáveis e que reduzam custos ao produtor.	Reduzir custos fixos do produtor, bem como reduzir consumo elétrico, normalmente proveniente de hidrelétricas.	- Utilização de materiais que permitam a passagem de luz natural sem interferir negativamente na linha de produção. - Disposição eficiente e inteligente dos equipamentos no local de produção. - Poda de árvores próximas ao local de produção que possam interferir na passagem de luz natural.

(continua)

Tabela 1 – ODS passíveis de aplicação na empresa familiar (continuação)

ODS 12	Alcançar a gestão adequada de resíduos visando a conservação do solo.	Eliminar ações que influenciam negativamente as características físicas e químicas do solo.	Evitar contaminação do solo e consequentemente as possíveis modificações.	- Desenvolver uma ação corretiva para evitar a contaminação do solo.	Nenhuma.
	ODS 13 e 15	Redução da mudança climática e proteção e recuperação de florestas.	Proporcionar espaço com maior conforto térmico ao gado e mudança climática local por meio de reflorestamento.	Gado leiteiro mais produtivo e utilizando a área arborizada. Sensação térmica agradável na área reflorestada.	Setor do governo responsável e/ou ONG's que trabalhem em prol de meio ambiente.
ODS 17	Redução do principal efluente de queijarias: soro e de resíduos sólidos descartados.	Reduzir a contaminação dos recursos hídricos, já que o efluente soro é altamente prejudicial.	Menor volume de efluentes e resíduos produzidos e descartados.	- Verificar e validar os possíveis usos do soro de leite em subprodutos, sendo possível haver compra ou venda do efluente.	Produtores locais, empresas de reciclagem e empresas que utilizem sistema de embalagem retornável.
		Reutilizar e/ou reciclar os resíduos sólidos possíveis, a fim de diminuir a extração e produção destes.		- Verificar quais resíduos são gerados e quais se encaixam como recicláveis ou retornáveis.	

Fonte: Dos autores, 2021.

Conclusão

Através da análise do fluxograma de processo, da cadeia produtiva, bem como o entendimento da Agenda 2030 seus 17 ODS, metas e indicadores; as empresas familiares de Queijo Minas Frescal artesanal têm a possibilidade de implementar 53% dos ODS (9 dos 17 ODS) – considerando que não haja qualquer ação citada já instaurada em seu negócio e facilitando a introdução das ODS por qualquer empresa, mesmo que já tenha ações sustentáveis prévias. Sendo o propósito sugerir mudanças tangíveis a fim de auxiliar a produção, tornando-a mais eficiente e com menor impacto ambiental, sem prejudicar o lado financeiro e realidade dos produtores. Por meio destas mudanças para implementação dos ODS, é viabilizado a fruição de uma escala de benefícios, tais como: valorização de práticas voltadas à produção sustentável ambiental, fornecendo uma melhoria da qualidade de toda a produção; manejos alternativos para uma melhor conservação dos solos e recursos hídricos visando o meio ambiente como parte integrante de suas atividades e investimento na elaboração de estratégias aos resíduos gerados, obtendo benefícios econômicos às partes interessadas. Deve-se chamar atenção para o fato de implicitamente existir uma inter-relação entre os vários ODS, como já investigado por vários autores. No caso deste trabalho é possível verificar esta intersecção de implementação dos ODS quando falamos, por exemplo, de trabalho mútuo com outros produtores (ODS 2, 5, 6, 8, 13, 15 e 17) e ODS 13 e 15 quando falando de mudanças climáticas e reflorestamento, auxiliando no conforto térmico do gado leiteiro. Vale ressaltar que o ODS 17 é uma amarração da Agenda 2030 e que sua utilização foi possível em uma produção artesanal de pequeno porte, indicando que as parcerias têm muita relevância e que para se caminhar em prol da sustentabilidade há necessidade e possibilidade de trabalhar em conjunto.

Referências

CABRAL, C. F. S. *et al.* Environmental Life Cycle Assessment of goat cheese production in Brazil: A path towards sustainability. **LWT – Food Science and Technology**, v. 129, p. 109550, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643820305399>. Acesso em: 15 maio. 2021.

CARNEIRO, H.; RODRIGUES, P. V. Como transformar excedente do leite em boa fonte de renda: Produção de ricota. **Engormix**, Pecuária de leite, 2013. Disponível em: <https://pt.engormix.com/pecuaria-leite/artigos/como-transformar-excedente-leite-t38038.htm>. Acesso em: 22 maio 2021.

Diretrizes para implementação dos ODS na estratégia dos negócios. **SDG Compass**, 2015. Disponível em: www.sdgcompass.org. Acesso em: 03 mar. 2019.

DRUCKER, P. The best of Peter Drucker. **Forbes**, Nova York: Routledge, 2011. Disponível em: <http://www.forbes.com/sites/stevedenning/2014/07/29/the-best-of-peter-drucker/>. Acesso em: 25 maio 2021.

EISENHARDT, K. M. Building theories from case study research. **Academy of Management Review**, v. 14, n. 4, p. 532-550, 1989. Disponível em: <https://journals.aom.org/doi/abs/10.5465/amr.1989.4308385>. Acesso em: 15 maio 2021.

EMBRAPA. Anuário Leite 2018: Indicadores, tendências e oportunidades para quem vive no setor leiteiro. **Embrapa Gado de Leite**, 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1094149/anuario-leite-2018-indicadores-tendencias-e-oportunidades-para-quem-vive-no-setor-leiteiro>. Acesso em: 27 jan. 2021.

FAGUNDES, C. M. C.; VEIGA, L. B. E.; SOUZA, S. L. Q. Produção mais limpa em uma indústria de laticínios: boas práticas de gestão ambiental. **Alimentos: Ciência, Tecnologia e Meios Ambiente**, v. 1, n. 2, 2020. Rio de Janeiro, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro. Disponível em: <https://revistascientificas.ifrj.edu.br/revista/index.php/alimentos/article/view/1366>. Acesso em: 27 jan. 2021.

GIL, A. C. **Métodos e Técnicas de Pesquisa Social**. 6. ed. São Paulo: Atlas, 2008. 200p. Disponível em: <https://ayanrafael.files.wordpress.com/2011/08/gil-a-c-mc3a9todos-e-tc3a9nicas-de-pesquisa-social.pdf>. Acesso em: 15 maio 2021.

GRI – Global Reporting Initiative; United Nations Global Compact; WBCSD - World Business Council For Sustainable Development. **Guia dos ODS para as Empresas**. 2015. Disponível em: <https://cebds.org/wp-content/uploads/2015/11/Guia-dos-ODS.pdf>. Acesso em: 05 maio 2021.

HOFFMANN, F. L.; SILVA, J. V.; VINTURIM, T. M. Qualidade microbiológica de queijos tipo “Minas Frescal”, vendidos em feiras livres na região de São José do Rio Preto, SP. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 16, n. 96, p.69-76, maio, 2002. Disponível em: <http://higienealimentar.com.br/96-2/>. Acesso em: 28 jan. 2021.

JESUS, J. C. de *et al.* Quick Identification of the Time of Maturation of Artisanal Minas Cheese by FTIR-ATR Spectroscopy and Multivariate Techniques. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 10, p. 2000-2011, 2020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/7zwpff5s3FpJ5qxkcvwVg5F/?lang=en>. Acesso em 22 maio 2021.

JÚNIOR, H. C. *et al.* Impactos Ambientais no Ciclo de Vida de Produtos Lácteos: O Caso do Queijo. *In: CBGCV*, 5., 2016, Ceará. **Anais Completo [...]**,Ceará, UESC, 2016. p.112-118. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/84000934.pdf#page=113>. Acesso em: 10 jan. 2021.

LIMA, C. D. L. C. *et al.* Lactic acid bacteria and yeasts associated with the artisanal Minas cheese produced in the region of Serra do Salitre, Minas Gerais. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 61, n. 1, p. 266-272, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/abmvz/a/5GMTXs8mKQxwzBJF5Pffx6y/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 22 maio 2021.

Minas Frescal. **ABIQ – Associação Brasileira das Indústrias de Queijo**. São Paulo, 2019. Disponível em: https://www.abiq.com.br/queijos_ler.asp?codigo=1925&codigo_categoria=16&codigo_subcategoria=37. Acesso em: 09 jan. 2021.

NOGUEIRA, M. C.; LUBACHEVSKY, G.; RANKIN, S. A. A study of the volatile composition of Minas cheese. **LWT - Food Science and Technology**, v. 38, n. 5, p. 555-563, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643804002002>. Acesso em: 23 maio 2021.

ONU Brasil, Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. **ONU**, 2015. Disponível em: <http://www.agenda2030.org.br/sobre/>. Acesso em: 20 maio 2021.

PNUD – Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. Brasil. “**Como os ODS diferenciam-se dos ODM?**”. Brasília, DF, 01 set. 2016. Facebook: Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento – PNUD Brasil @pnudbrasil. Disponível em: <https://www.facebook.com/PNUDBrasil/photos/como-os-ods-diferenciam-se-dos-odmbaseados-nos-odm-os-objetivos-globais-são-mais/1068767903204919/>. Acesso em: 05 maio 2021.

SANGALETTI, N. **Estudo da vida útil do queijo Minas frescal disponível no mercado**. 2007, 81p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2007. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-19102007-100720/pt-br.php>. Acesso em: 26 jan. 2021.

SEBRAE; ESPM. **Queijos nacionais – Estudo de mercado**. 2008. Disponível em: http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/4416AA3881FA433B832574DC00471EF1/%24File/NT0003909A.pdf. Acesso em: 05 maio 2021.

SENAR – Serviço Nacional de Aprendizagem Rural. **Queijos: produção de derivados do leite**. 3. ed. Brasília: SENAR, 2011. 100 p.: Il., 21 cm – Coleção SENAR, 137. Disponível em: <https://www.cnabrazil.org.br/assets/arquivos/137-QUEIJOS.pdf>. Acesso em: 03 fev. 2021.

SILVA, A. A. *et al.* Sustentabilidade no Ciclo de Vida da Produção de Queijo Minas Frescal e Queijo Minas Curado. *In: CONRESOL*, 3., 2020, Rio Grande do Sul. **Anais [...]**, Gramado/RS: Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, 2020. p. 1-17. Disponível em: <http://www.ibeas.org.br/conresol/conresol2020/I-014.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2021.



05 Capítulo

Uso do *biospeckle laser*
para estimativa da
atividade de água (aw)
em alimentos

Capítulo 5

Uso do *biospeckle laser* para estimativa da atividade de água (a_w) em alimentos

Sérgio Henrique Silva*¹; Isabelle Cristina Oliveira Neves¹; Natalia Leite Oliveira¹; Ana Paula Lima Ribeiro¹; Roberto Alves Braga Júnior²; Jaime Vilela de Resende¹

Resumo

O *biospeckle laser* é uma tecnologia que emprega um método óptico para processar os padrões de interferência formados quando um material biológico é iluminado por uma luz coerente, como o *laser*. O objetivo deste estudo foi empregar a técnica do *biospeckle laser* para estimar, através de uma leitura direta e instantânea, a atividade de água (a_w) em alimentos. O aparato experimental foi calibrado utilizando soluções salinas de cloreto de lítio (LiCl) nas concentrações de 2, 4, 6, 8, 10 e 19 mol/L. A variação da concentração das soluções de LiCl, proporcionaram uma calibração para ampla faixa de valores de a_w (0,124 até 0,931), sendo que o aparato experimental conseguiu diferenciar esses valores através do módulo do contraste fornecido pelo equipamento. Após a calibração do equipamento, uma equação foi ajustada com os valores de contraste em função dos valores reais de atividade de água determinados pelo medidor de ponto de orvalho. Em seguida, o teste foi aplicado em alimentos, estimando através do valor do contraste obtido, o valor da a_w ajustado pela equação. Os resultados experimentais obtidos pelo aparato experimental demonstram que o *biospeckle laser* foi capaz de correlacionar, para os alimentos testados, valores de contraste e a_w , com discrepância menor que 20% entre os valores reais e ajustados. Os alimentos testados foram: açúcar, amido de milho, aveia, canjica grossa e farinha de milho, sendo que para a aveia, o erro foi de 1,31% entre o valor ajustado com o *biospeckle laser* e o valor real do medidor de ponto de orvalho. O arroz, o óleo de milho e o sal (NaCl) apresentaram discrepância maior que 20% entre os valores ajustados e reais. Conclui-se que a técnica de medição de a_w utilizando o *biospeckle laser* apresentou resultados promissores para utilização do método em estudos envolvendo análises de alimentos.

Palavras-chave: Água livre. Análise direta. Processamento de imagens.

¹Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, MG, Brasil.

²Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, MG, Brasil.

* E-mail para correspondência: sergiohenriqueaqui@yahoo.com.br

Introdução

A água é um dos principais componentes presentes nos alimentos e ela pode ser encontrada sobre duas formas: água livre e água ligada. Em meados do século XX, cientistas começaram a descobrir a existência de uma relação entre a água contida num alimento e sua tendência relativa a decompor-se. Estudiosos também começaram a perceber que o potencial químico da água está relacionado com a sua pressão de vapor relativa. Neste contexto, pode-se definir a atividade de água como a relação entre a pressão do vapor da água do alimento e a pressão do vapor de água pura à mesma temperatura. A água presente em alimentos que não se encontra ligada às macromoléculas alimentares é chamada de água livre. Esta água serve como solvente para reações químicas e enzimáticas, e permite o desenvolvimento de microrganismos. O termo atividade da água (a_w) refere-se a esta água não ligada. Este parâmetro assume valores numa escala de 0 a 1, onde 1 representa a água pura (DAMODARAN; PAKIN; FENNEMA, 2010).

Diretamente ligado à estabilidade dos alimentos, a atividade de água tem grande importância para estimativa da vida de prateleira de um produto. Produtos com alto valor de atividade de água serão mais susceptíveis a deterioração que um produto com baixo valor de atividade de água. Além de controlar o crescimento microbiano, a água tem uma profunda influência nos processos físicos e químicos que influenciam a vida útil do alimento. A gestão da água é, portanto, um aspecto fundamental da tecnologia alimentar e tem sido objeto de numerosos trabalhos (WROLSTAD *et al.*, 2004).

A obtenção do valor de atividade de água com precisão depende de alguns parâmetros como: técnicas de medição, calibração da técnica, estabilidade da temperatura durante o processo, vapor de equilíbrio e preparo da amostra. Independentemente da escolha do método para medir a a_w , instrumentos de calibração devem ser utilizados antes da análise de cada amostra. Dentre as diversas técnicas existentes para determinação da a_w , todos os métodos empregados requerem fontes padrões de referência de pressão de vapor de água na faixa de interesse para a calibração do equipamento. Para tanto, são utilizadas soluções salinas com a_w na faixa de 0,10 até 1,00 e o método aplicado pode ser direto ou indireto (ROOS; MORAES; SALLE, 2004).

O *speckle laser* é um fenômeno óptico que ocorre quando a luz coerente do *laser* interage com um meio de dispersão aleatório, onde um fotodetector recebe a luz que se dispersa a partir de variadas posições dentro do meio, fazendo com que a superfície aparente fique coberta por uma estrutura granular fina. Quando esta luz dispersa é fotografada na câmera, é possível notar que a interferência varia aleatoriamente no espaço, produzindo um padrão de intensidade aleatoriamente variável



(BOAS; DUNN, 2010; BRAGA *et al.*, 2007). Esta mancha evolui com o tempo, quando há alguma atividade física ou biológica na superfície iluminada. A dinâmica do fenômeno físico observado pode ser avaliada por um dos comportamentos de interesse denominados "ebulição" devido à sua aparência, onde as manchas desaparecem e reaparecem sem qualquer deslocamento significativo e esta atividade resultante do movimento de moléculas é denominada *speckle* dinâmico (TODOROVICH *et al.* 2013). Baseado no monitoramento de mudanças nos padrões de interferência da iluminação pelo *laser* em uma superfície, o movimento de dispersões da luz pode estar relacionado a fenômenos interno ou externos às células. Na maioria dos casos, o nível de atividade está relacionado com o teor de umidade ou atividade de água (BRAGA *et al.*, 2009).

O termo "atividade biológica", expresso no contexto do *speckle*, não apresenta uma definição precisa e é entendido como o resultado de fenômenos como o efeito Doppler, movimento browniano, variações do índice de refração, e movimentos estruturais e moleculares que ocorrem no material analisado (MAGALHÃES-GUEDES *et al.*, 2014). A técnica chamada de *biospeckle laser* é uma técnica não destrutiva e pode ser explorada para medir, de forma sensível, alterações no funcionamento de sistemas biológicos. Se a amostra iluminada não apresenta atividade, as imagens obtidas são invariantes, mas caso apresente atividade, o diagrama de distribuição de intensidade se altera e flutua no tempo (SZYMANSKA-CHARGOT; ADAMIAK; ZDUNEK, 2012).

A quantificação de parâmetros pela técnica do *biospeckle laser* é realizada por métodos de processamento de imagem e tratamento estatístico, uma vez que a observação visual direta não permite tal feito. Conforme proposto por Briers e Webster (1996), o contraste é uma metodologia de análise do padrão de *speckle*, também conhecida como LASCA (*Laser Speckle Contrast Analysis*), que proporciona um resultado on-line (em tempo real) utilizando apenas uma imagem para indicar o nível de atividade do material iluminado. Na amostra iluminada pelo *laser*, o padrão de *speckle* em uma região com alguma atividade será borrado, em virtude do tempo de exposição da fotografia promover a integração da luz que atinge a câmera, fornecendo menor valor de contraste. Em uma área com ausência de atividade, o padrão de *speckle* fornecerá alto valor de contraste. Assim, as distribuições dos níveis de atividade podem ser mapeadas de acordo com as variações de contraste do *speckle* (BRAGA; RIVERA; MOREIRA, 2016).

Baseado neste contexto, é coerente lançar a hipótese de que esta técnica também possa ser uma ferramenta a ser aplicada para estimar parâmetros de matrizes alimentícias. Assim, o objetivo deste trabalho foi utilizar o processamento de imagens obtido pelo *biospeckle laser*, calibrado com soluções salinas, para mensurar com a atividade água em alimentos.

Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de Refrigeração de Alimentos, no Departamento de Ciências dos Alimentos (DCA) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), em parceria com o Laboratório Centro de Desenvolvimento de Instrumentação aplicada à Agropecuária (CEDIA), no Departamento de Engenharia (DEG) da UFLA, para aplicação da técnica do *biospeckle laser* e seus métodos de processamento de imagens.

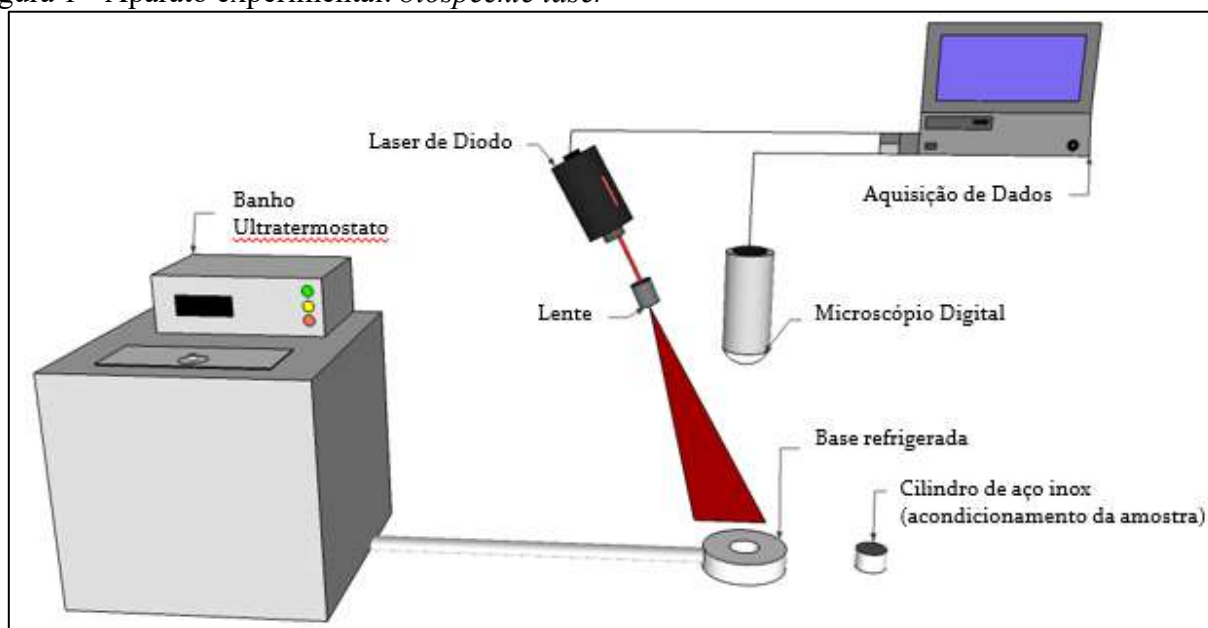
Preparo das soluções salinas

As soluções salinas testadas para calibrar o *biospeckle laser* foram soluções de cloreto de lítio (LiCl), cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de magnésio (MgCl₂), por estes sais terem larga aplicação na calibração de equipamentos de análise de atividade de água (BARBOSA-CANOVAS *et al.*, 2008). A fim de englobar uma ampla faixa para os valores de atividade de água, foram utilizadas diversas concentrações de salinas, até a saturação do sal na solução. As soluções de cloreto de lítio foram preparadas com água destilada nas concentrações de 2, 4, 6, 8, 10 e 19 mol/L, sendo que na concentração de 19 mol/L, o sal apresentava-se saturado na solução. As soluções de cloreto de magnésio e cloreto de sódio foram preparadas nas concentrações de 4%, 8%, 12%, 16%, 20% e 24% (m/m), com a mesma proposta de fornecer maior discrepância dos valores de atividade água. Todas as soluções foram armazenadas em frascos herméticos de vidro âmbar. Os frascos eram abertos para coleta da amostra e, em seguida, imediatamente fechados para evitar alterações em seu valor de atividade de água pela absorção de água do ar ambiente pelas soluções salinas.

Montagem do equipamento

O aparato experimental utilizado no estudo é apresentado na Figura 1. Este equipamento foi composto de um *laser* de diodo com comprimento de onda de 635 nm e potência de 5 mW. O *laser* foi utilizado para projetar sobre a amostra a luz coerente através de uma lente, promovendo a ampliação da área de cobertura. Um microscópio digital (Dino-lite modelo AM7515MZT) foi utilizado para registrar as imagens através do *software Speckle Tool* v 1.2 no sistema de aquisição de dados. Um banho (Ultratermoestato, Modelo: 521/3DE Nova Ética) promovia a estabilização da temperatura das amostras com a passagem de um fluido (água) através base oca no formato de toroide, com orifício central, onde as amostras foram acondicionadas em um copo inox pintado de branco.

Figura 1 - Aparato experimental: *biospeckle laser*



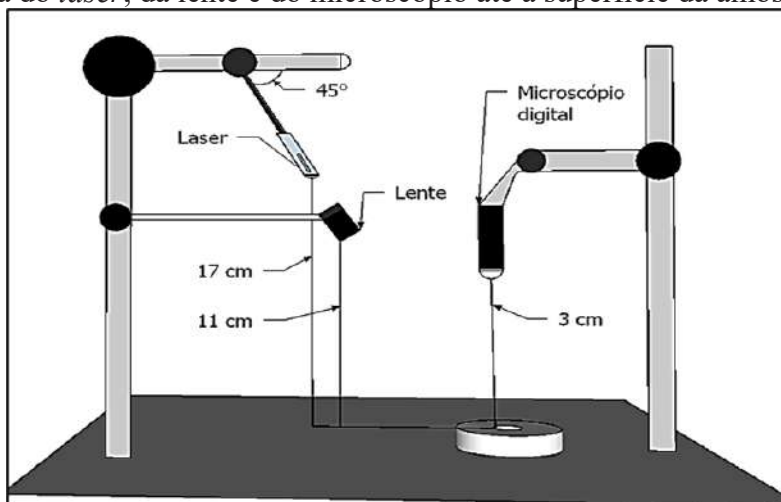
Fonte: Dos autores, 2021.

As imagens foram registradas em uma sala com temperatura controlada de 25 °C, sem interferência de luz externa. Para cada amostra, eram registradas 128 imagens e dentre essas, somente a partir da imagem 21 o programa GNU Octave 4.0.0 realizava as leituras. As imagens obtidas anteriormente à imagem 21 não são acuradas, uma vez que a câmera está se adaptando à luminosidade do sistema e, dessa maneira, eram descartadas.

Após processamento em seu *software*, o programa Octave fornece a média entre as imagens de cada solução iluminada pelo *laser*, gerando os valores de: AVD (diferença dos valores absolutos), MEAN (média), STD (desvio padrão) e CONT (contraste). Dentre esses parâmetros, o contraste apresentou maior sensibilidade em relação à variação da concentração das soluções salinas, portanto, foi o parâmetro fornecido pelo instrumento adotado como o padrão de análise do experimento.

Calibração do biospeckle laser

Para obtenção das imagens registradas com o *biospeckle laser* foram realizados ensaios a fim de se obter um padrão de *speckle* capaz de diferenciar as soluções salinas com melhor discrepância em relação aos respectivos valores de atividade de água, mensurada a partir de medidas do contraste fornecidas pelo equipamento. As variáveis padronizadas para o registro das imagens foram a distância da parte inferior do *laser*, da lente e a distância do microscópio digital até a superfície da amostra (Figura 2).

Figura 2 - Distância do *laser*, da lente e do microscópio até a superfície da amostra

Fonte: Dos autores, 2021.

Conforme mencionado, soluções salinas são comumente usadas em diversas metodologias de análise de atividade água para calibrar equipamentos (BARBOSA-CANOVAS *et al.*, 2008). Por englobar uma ampla faixa de atividade de água em relação às concentrações testadas, as soluções salinas de cloreto de lítio foram escolhidas para identificar em qual *zoom* o sistema poderia registrar as imagens. Desta maneira, foi possível encontrar maior diferença entre os valores de contraste obtidos para as duas concentrações extremas de cloreto de lítio (2 e 19 mol/L), ampliando a faixa de resposta fornecida pelo *biospeckle laser* (Tabela 1).

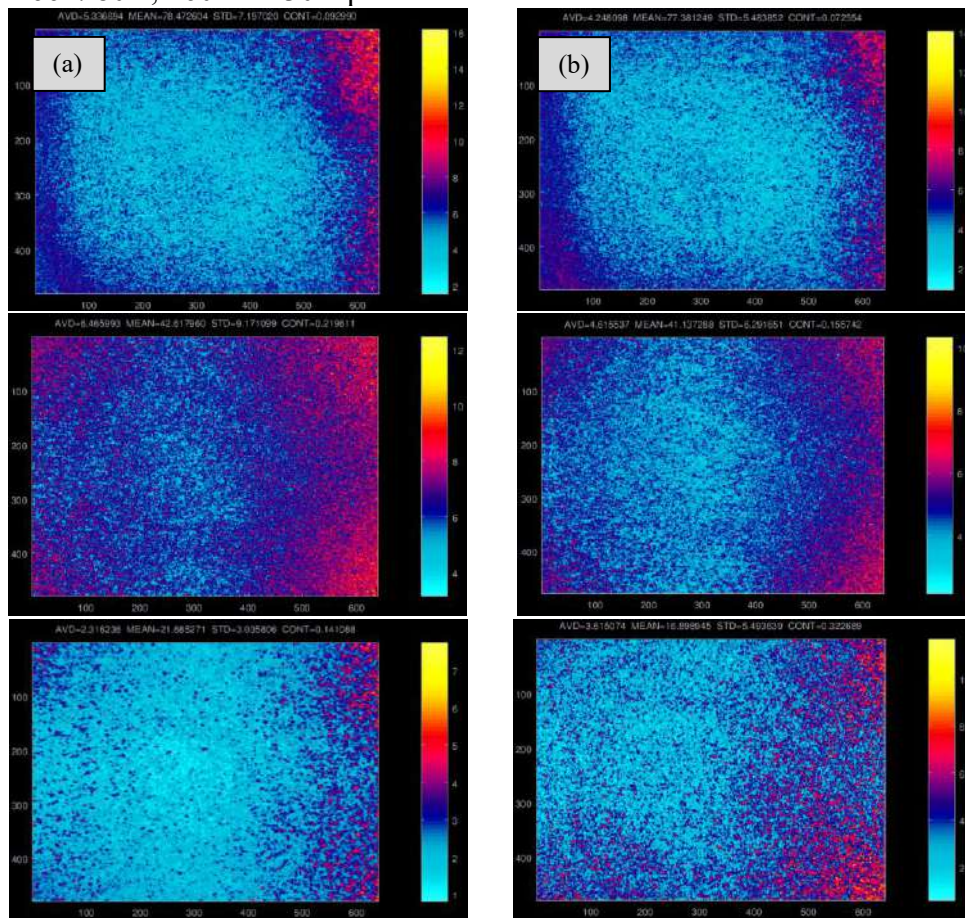
Tabela 1 - Calibração do *biospeckle laser* utilizando as soluções de cloreto de lítio, nas concentrações de 2 e 19 mol/L, com ajuste do *zoom* em 80X, 160X, 230X

Concentração LiCl (mol/L)	Contraste (adimensional)		
	Zoom 80X	Zoom 160X	Zoom 230X
2,0	0,917	0,786	0,854
2,0	0,927	0,810	0,860
2,0	0,907	0,780	0,836
19,0	0,933	0,816	0,663
19,0	0,927	0,815	0,676
19,0	0,927	0,844	0,677

Fonte: Dos autores, 2021.

A Figura 3 representa as imagens obtidas pelo aparato experimental para as duas concentrações extremas de cloreto de lítio (2 e 19 mol/L) utilizadas para calibração do *zoom* do *laser*.

Figura 3 - Imagens do padrão *speckle*. Coluna (a): *zoom* 80X, 160X e 230X para LiCl 2,0 mol/L; Coluna (b): *zoom* 80X, 160X e 230X para LiCl saturado



Fonte: Dos autores 2021.

Após a padronização da distância do *laser*, da lente e do microscópio digital até a superfície da amostra, e também a padronização do *zoom* do *laser*, soluções salinas de NaCl, MgCl₂ e LiCl foram utilizadas para testar a capacidade de diferenciação do equipamento em medir a atividade de água de soluções salinas com diferentes concentrações através da variação do contraste obtido pelas imagens. As imagens registradas com o *biospeckle laser* para avaliação da medida de contraste foram conduzidas a 25 °C, utilizando o *zoom* de 230X, conforme mostrado na Tabela 2.

A partir dos dados da Tabela 2, as soluções de cloreto de lítio foram escolhidas para serem aplicadas na construção das curvas padrão, por apresentarem maior diferenciação entre as atividades de água testadas, a 25 °C, o que pode ser observado pela maior faixa de valores de contraste registrada para este sal.

Tabela 2 - Valor do contraste para as soluções de NaCl, MgCl₂ e LiCl em diferentes concentrações, em função da atividade de água. Ambos os parâmetros são adimensionais

Contraste	a _w	Contraste	a _w	Contraste	a _w
NaCl	NaCl	MgCl ₂	LiCl	LiCl	LiCl
0,884±0,007	0,976	0,840±0,011	0,978	0,839±0,012	0,931
0,893±0,027	0,950	0,886±0,006	0,948	0,811±0,013	0,804
0,854±0,014	0,919	0,861±0,003	0,906	0,823±0,004	0,640
0,801±0,031	0,883	0,884±0,003	0,849	0,803±0,026	0,455
0,815±0,010	0,840	0,869±0,002	0,775	0,792±0,005	0,302
0,860±0,004	0,789	0,899±0,013	0,684	0,641±0,010	0,124

Fonte: Dos autores, 2021.

Construção da curva padrão

A curva padrão foi construída por regressão linear dos valores de contraste mensurados pelo *biospeckle laser* em função da atividade de água das soluções salinas de LiCl nas concentrações de 2, 4, 6, 8, 10 e 19 mol/L. O ajuste foi realizado pelo *software* Origin 8.0 (Origin Lab Inc., Northampton, MA).

As imagens das soluções salinas nas diferentes concentrações testadas foram registradas com as amostras dentro da célula com formato toroide (Figura 1), utilizando um volume de 2,5 mL de cada solução. Previamente à medição, os frascos contendo as soluções salinas foram mantidos em banho termostático a 25 °C, permitindo que as análises fossem realizadas nessa temperatura. Após atingirem a temperatura do teste, as amostras eram imediatamente colocadas na base onde eram analisadas pelo *biospeckle laser*. Além disso, água a 25 °C proveniente de um banho termostático era circulada em torno da célula, a fim de manter a temperatura do sistema em equilíbrio durante todo o período das medidas. As amostras foram preparadas em triplicata e tiveram sua atividade de água mensurada pelo medidor de ponto de orvalho (Aqualab modelo 3MTE), resultado utilizado para construção da curva padrão.

Medida do contraste de imagens de alimentos para determinação da atividade de água

Após a calibração do aparato experimental com as soluções de cloreto de lítio, os testes foram aplicados em oito alimentos diferentes. Os alimentos analisados foram: açúcar, amido de milho, arroz

cru, aveia, canjica grossa, farinha de trigo, óleo de milho e sal (NaCl). As amostras dos alimentos utilizados no estudo tiveram a atividade água determinada no Aqualab modelo 3MTE para posterior comparação com o valor ajustado pela curva padrão. O erro (*Erro*(%)) decorrente da diferença do valor de atividade de água real ($a_{w\ real}$, adimensional) mensurado pelo medidor de orvalho e do valor de atividade de água obtido pelo ajuste da curva padrão ($a_{w\ ajustada}$, adimensional) foi calculado pela Equação 1:

$$Erro(\%) = \left(\frac{a_{w\ real} - a_{w\ ajustada}}{a_{w\ real}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Análise estatística

Os ajustes dos valores do contraste e da atividade de água em função da concentração das soluções salinas de LiCl foram analisados usando o software Origin 8.0 (Origin Lab Inc., Northampton, MA) que utiliza métodos de regressão para ajustes dos dados. Todos os testes foram conduzidos em triplicata.

Resultados e Discussão

A Tabela 3 apresenta os valores de atividade água em função da concentração das soluções de cloreto de lítio. Os valores de atividade de água (a_{w1} , a_{w2} e a_{w3}) representam os valores das triplicadas para cada concentração salina testada.

Tabela 3 - Relação da concentração molar do cloreto de lítio *versus* a atividade água da solução salina medida pelo equipamento de ponto de orvalho

Atividade de água (adimensional)	Concentração molar (mol/L)					
	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	19,0
a_{w1}	0,931	0,809	0,646	0,459	0,304	0,123
a_{w2}	0,930	0,803	0,637	0,455	0,301	0,128
a_{w3}	0,932	0,802	0,637	0,453	0,302	0,123

Fonte: Dos autores, 2021.

Para as diferentes concentrações de solução de LiCl testadas, é possível observar variação do valor do contraste, o que foi atribuído ao aumento ou redução do valor da atividade de água da amostra testada (Tabela 4). Percebeu-se que quanto menor a atividade de água da solução salina menor o

módulo do contraste, fato possivelmente explicado pela menor quantidade de água livre para reflexão presente no meio.

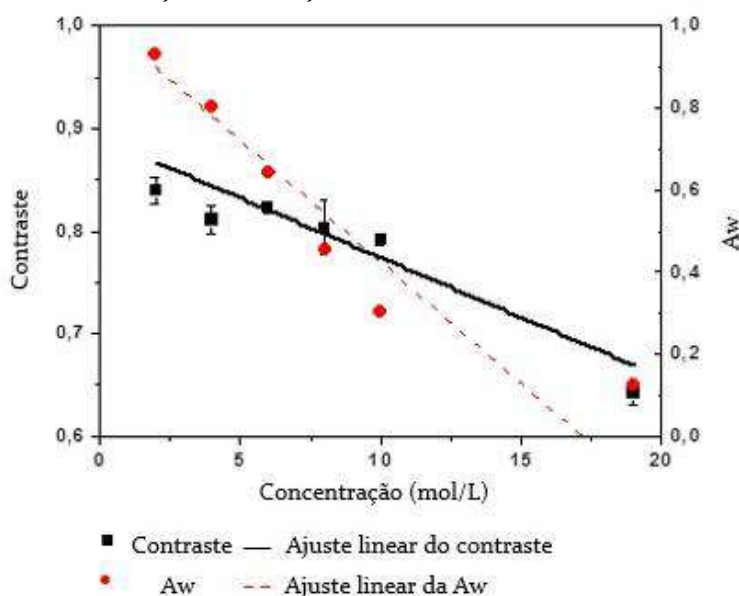
Tabela 4 - Relação da concentração molar do cloreto de lítio x contraste x atividade água medida pelo equipamento de ponto de orvalho, a 25 °C

Concentração LiCl (mol/L)	Contraste (adimensional)	a_w (adimensional)
2,0	0,839	0,931
4,0	0,811	0,804
6,0	0,823	0,640
8,0	0,803	0,455
10,0	0,792	0,302
19,0	0,641	0,124

Fonte: Dos autores, 2021.

A Figura 4 demonstra o comportamento da atividade de água a 25 °C em função da concentração de LiCl em solução (pontos experimentais em vermelho), além de representar a relação dos valores de contraste em função das concentrações de LiCl testadas (pontos experimentais indicados em preto). Pela tendência dos dados, é possível observar que o *biospeckle laser*, através da análise de contraste, foi capaz de distinguir soluções com diferentes valores de atividade de água, a 25 °C, em função da concentração de LiCl em solução.

Figura 4 - Comportamento dos valores experimentais e do ajuste linear da atividade de água e do contraste em função da concentração da solução salina de LiCl, 25 °C



Fonte: Dos autores, 2021.

Para diferentes concentrações de LiCl em solução, o valor do contraste medido diferenciou-se devido ao aumento ou redução do valor da atividade de água da amostra (Figura 4). Foi observado que quanto o valor menor valor da atividade de água da solução, menor o módulo contraste medido. Logo, pela análise do comportamento do padrão *speckle* mensurado pelo contraste, foi possível inferir que se assemelha à tendência da atividade de água nos alimentos, em função da variação da concentração de sólidos em solução.

Para efeito da correlação da atividade de água (a_w) e do módulo do contraste obtido pela leitura da amostra com o *biospeckle laser*, uma equação foi plotada (Tabela 5) pelo ajuste dos dados experimentais (Figura 4). Esta equação foi utilizada como curva padrão para mensurar valores teóricos de atividade de água, a 25 °C, de matrizes alimentícias.

Tabela 5 - Equação de correlação da atividade de água (a_w) e do módulo do contraste

T (°C)	$y = ax+b$	R^2
25	$a_w = -3,513496 + (5,086695 \times \text{contraste})$	0,864

Fonte: Dos autores, 2021.

Oito tipos de alimentos foram analisados com a técnica do *biospeckle laser* para determinação da atividade de água teórica, a 25 °C, em função da medida do contraste das imagens, utilizando-se a curva padrão (Tabela 5). Após este cálculo, os valores teóricos foram comparados com os valores reais de atividade de água dos alimentos mensurados pelo medidor de ponto de orvalho. Os alimentos analisados foram: açúcar, amido de milho, arroz cru, aveia, canjica grossa, farinha de trigo, óleo de milho e sal (NaCl), conforme se vê na ilustração da Figura 5.

Figura 5 - Alimentos analisados com o aparato experimental e correlacionados com a atividade de água: açúcar, amido de milho, arroz cru, aveia, canjica grossa, farinha de trigo, óleo de milho e sal (NaCl)



Fonte: Dos autores, 2021.

Os resultados obtidos com os ajustes determinados através do aparato experimental, demonstram que o *biospeckle laser*, associado à análise quantitativa do contraste, foi capaz de correlacionar, para alguns alimentos, valores de atividade de água com discrepância menor do que 20% entre os valores reais e os ajustados (Tabela 6). Os alimentos com erro menor do que 20% foram: açúcar, amido de milho, aveia, canjica grossa e farinha de trigo, sendo que para a aveia, o erro foi de 1,31% entre o valor ajustado com o *biospeckle laser* e o valor real do medidor de ponto de orvalho. O arroz, o óleo de milho e o sal (NaCl) mantiveram-se dentro da faixa de contraste analisada, porém apresentaram discrepância maior que 20% entre os valores ajustados e reais para atividade de água. O produto que obteve maior discrepância foi o óleo de milho, com 27,95% de erro.

Tabela 6 - Valores do contraste, a_w ajustada a equação, a_w real (Aqualab) e o erro em porcentagem

Alimento	Contraste (adimensional)	a_w ajustada (adimensional)	a_w real (adimensional)	Erro (%)
Açúcar	0,839	0,756	0,634	19,24
Amido de Milho	0,794	0,523	0,605	13,55
Arroz Cru	0,832	0,719	0,554	29,78
Aveia	0,810	0,605	0,613	1,31
Canjica Grossa	0,799	0,552	0,65	15,08
Farinha de Trigo	0,797	0,541	0,651	16,90
Óleo de Milho	0,857	0,847	0,662	27,95
Sal (NaCl)	0,792	0,515	0,648	20,52

Fonte: Dos autores, 2021.

A diferença entre os valores encontrados pelo ajuste do modelo e os valores reais (Aqualab), pode ser atribuída a uma necessidade de calibração mais precisa do aparato experimental proposto, ampliando, por exemplo, a faixa do valor de contraste estudado, utilização de outros *lasers* com diferentes comprimento de onda, entre outros. Oulamara, Tribillon e Duvernoy (1989) destaca que a movimentação dos *speckles* ocorre em função da temperatura, da intensidade da luz na iluminação, do comprimento de onda e do campo elétrico existente.

Conclusão

Analisando-se os resultados obtidos, pode-se concluir que a técnica do *biospeckle laser* associada à análise do contraste mostrou-se uma ferramenta capaz de diferenciar a atividade de água

das soluções com diferentes concentrações do sal LiCl, a 25 °C. Através do ajuste da equação obtida pela análise do contraste referente aos valores de atividade de água mensurados com o medidor de ponto de orvalho, foi possível estimar o valor da atividade de água de diferentes alimentos, com erro variando de 1,31% até 29,78%, dependendo do produto em análise. O uso da técnica do *biospeckle laser* para determinação da atividade de água de matrizes alimentares é promissora e, com o refinamento de variáveis em trabalhos futuros, pode se tornar uma ferramenta para leitura direta da atividade de água de matrizes alimentares, em função da variação da concentração de solutos.

Referências

BARBOSA-CANOVAS, G. *et al.* **Water Activity in Foods, Fundamentals and Applications**. Blackwell Publishing Ltd, 2008. 435 p.

BOAS, D. A.; DUNN, A. K. Laser speckle contrast imaging in biomedical optics. **Journal of Biomedical Optics**, v. 15(1), p. 011109, 2010.

BRAGA, R. A. *et al.* Live biospeckle laser imaging of root tissues. **European Biophysics Journal**, v. 38, p. 679–686, 2009.

BRAGA, R. A. *et al.* Biological feature isolation by wavelets in biospeckle laser images. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 58, p. 123–132, 2007.

BRAGA, R. A.; RIVERA, F.P.; MOREIRA, J. A. **Practical Guide to Biospeckle Laser Analysis: Theory and Software**. Lavras: Ed. UFLA, 2016. 158 p.

BRIERS, J. D.; WEBSTER, S. Laser speckle contrast analysis (LASCA): a non-scanning, full-field technique for monitoring capillary blood flow. **Journal of Biomedical Optics**, v. 1(2), p. 174-179, 1996.

DAMODARAN, S.; PAKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Editora Artmed, 2010.

MAGALHÃES-GUEDES, K. T. *et al.* Assessment of the biological activity of kefir grains by biospeckle laser technique. **African Journal of Microbiology Research**, v. 8(27), p. 2639–2642, 2014.

OULAMARA, A.; TRIBILLON, G.; DUVERNOY, J. Biological activity measurement on botanical specimen surfaces using a temporal decorrelation effect of laser speckle. **Optics and Lasers in Engineering**, v.36(2), p.165-179, 1989.

ROOS, F. L.; MORAES, H. L. S.; SALLE, C. T. P. **Análise de atividade de água em alimentos armazenados no interior de granjas avícolas**. Conference: XVI Salão de Iniciação Científica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS – Brasil, 2004.

SZYMANSKA-CHARGOT, M.; ADAMIAK, A.; ZDUNEK, A. Pre-harvest monitoring of apple fruits development with the use of biospeckle method. **Scientia Horticulturae**, v. 145, p. 23–28, 2012.

TODOROVICH, E. *et al.* Real-time speckle image processing. **Journal of Real-Time Image Processing**, v. 11(3), p. 535–545, 2013.

WROLSTAD, R. E. *et al.* **Handbook of Food Analytical Chemistry**. John Wiley & Sons, 2004.



06 Capítulo

Simulação dos impactos ambientais da substituição do açúcar em uma formulação de geleia de umbu



Capítulo 6

Simulação dos impactos ambientais da substituição do açúcar em uma formulação de geleia de umbu

Ana Carolina de Jesus Oliveira^{*1}; Luciano Brito Rodrigues²; Bianca Araújo Santos³; Priscilla Amaral Nascimento⁴; Yara Gomes de Souza⁴; Eder Júlio de Jesus⁵

Resumo

O interesse dos consumidores por produtos saudáveis tem aumentado nos últimos anos, por isso, as indústrias de alimentos vêm adotando estratégias para desenvolver produtos com reduzido teor de açúcar. Porém, não foi investigado se essas novas formulações, além de saudáveis, são de baixo impacto ambiental. O presente trabalho tem como objetivo apresentar e discutir os resultados dos impactos ambientais do processamento de uma geleia de umbu (cenário convencional), em comparação com o processamento de uma geleia de umbu sem adição de açúcar (cenário alternativo). Este estudo baseou-se no método da Avaliação do Ciclo de Vida sistematizado pelas normas ABNT NBR ISO 14040:2009 e ABNT NBR ISO 14044:2009. Adotou-se o método ReCiPe 2016, sendo selecionadas as categorias avaliadas como relevantes para o estudo. Os cálculos dos impactos foram realizados com o auxílio do *software* SimaPro® versão 8.5.2. Os resultados apontaram que em todas as categorias, com exceção da Formação de Ozônio Fotoquímico, houve um aumento dos impactos ambientais negativos com a entrada do novo ingrediente (suco de maçã concentrado) como proposta de substituição do açúcar cristal. Isso pode ser explicado pelas maiores contribuições durante a produção agrícola da maçã em comparação com o cultivo da cana-de-açúcar, seguida pelas maiores exigências de energia elétrica. Pode-se concluir que, o cenário alternativo resultou em um pior desempenho ambiental, no entanto, o viés avaliado neste trabalho foi somente o ambiental, o que não dispensa a necessidade de compreensão dos fatores tecnológicos que, por consequência, alterariam outras variáveis do processo.

Palavras-chave: Sustentabilidade. Agroindústria. Modelagem. Operações Unitárias.

¹Mestre em Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB).

²Professor, Departamento de Tecnologia Rural e Animal, UESB.

³Engenheira Ambiental, UESB.

⁴Doutoranda, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, UESB.

⁵Doutorando, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás.

*E-mail para correspondência: anacarolinaifnmg@gmail.com

Introdução

O umbu, fruto do umbuzeiro (*Spondias tuberosa* Arr. Cam), possui características nutricionais e sensoriais importantes, tornando-o muito apreciado para o consumo *in natura* (DUTRA *et al.*, 2017). No entanto, é considerado um fruto climatérico e por isso, após a colheita, seus processos biológicos continuam ativos, resultando em um produto de maturação rápida e conseqüentemente mais perecível (CHITARRA; CHITARRA, 2005). Essas características geram desvantagens quanto ao manuseio pós-colheita, como perdas decorrentes da falta de comercialização ou de consumo em tempo hábil (MAIA, 2017). Por essa razão, aumentaram as estratégias de industrialização do umbu, sendo possível encontrar no mercado diversos derivados, como polpas, sucos, doces, geleias e compotas (RIBEIRO *et al.*, 2017).

A Resolução Normativa nº 15 de 1978 que fazia menção as geleias de frutas foi revogada pela RDC nº 272 de 22 de setembro de 2005, que agora apresenta uma definição generalizada para produtos de frutas, sendo a seguinte: “são os produtos elaborados a partir de fruta(s) inteira(s) ou em parte(s) e/ou semente(s), obtidos por secagem, desidratação, laminação, cocção, fermentação, concentração, congelamento e/ou outros processos tecnológicos considerados seguros para a produção de alimentos” (BRASIL, 2005).

Devido à natureza perecível do umbu e da maioria das frutas, o processamento é uma alternativa viável para reduzir perdas pós-colheita, agregar valor ao produto *in natura*, além de aumentar a disponibilidade e a diversidade de consumo (SALA *et al.*, 2017). Os alimentos processados estão sempre presentes em nossas refeições, seja de forma pronta ou semi pronta para o consumo (SILVA; SANJUAN, 2019). O consumo de produtos derivados de frutas aumentou nos últimos anos e alguns fatores podem ter contribuído para esse aumento, como a mudança de hábitos de consumo para dietas mais nutritivas e balanceadas (OLIVEIRA; SANTOS, 2015).

Pensando em atender o público que busca por produtos mais saudáveis e menos calóricos, a indústria de alimentos vem apostando em uma nova formulação sem adição de açúcares para o processamento de geleias de frutas, em que o açúcar é substituído por suco de maçã concentrado, sendo este novo ingrediente o responsável pela doçura do produto.

Esse contexto destaca a indústria de processamento de frutas como um dos principais setores industriais, por outro lado, as atividades do setor requerem grandes quantidades de energia, água e materiais de embalagens em seus processos, além de gerar quantidades significativas de resíduos. O processamento de alimentos é um dos principais contribuintes de emissões de dióxido de carbono (CO₂), ficando à frente em termos de impactos ambientais negativos (ROY *et al.*, 2009; DE MARCO

et al., 2015). Por isso, a indústria de alimentos deve avaliar seus produtos também sob uma perspectiva ambiental, através da aplicação de métodos bem estruturados como o da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) (DE MARCO; RIEMMA; IANNONE, 2018).

A ACV é um método reconhecido internacionalmente, usado para avaliar de forma quantitativa os impactos ambientais de um produto ou serviço (ABNT NBR ISO 14040:2009a e ABNT NBR ISO 14044: 2009b), permitindo propor, simular e validar cenários alternativos para mitigar os potenciais impactos ambientais negativos relacionados a sistemas de produto diversos (BECCALI *et al.*, 2009). Especificamente, a ACV tornou-se uma referência para as cadeias de fornecimento de alimentos que objetivam alcançar a sustentabilidade, através de melhorias ambientais na agricultura, processamento, distribuição, consumo e gestão de resíduos, bem como no uso eficiente de recursos como água e energia (NOTARNICOLA *et al.*, 2017).

O presente trabalho tem como objetivo apresentar e discutir os resultados dos impactos ambientais do processamento de uma geleia de umbu com adição de açúcar (cenário convencional) em comparação com o processamento de uma geleia de umbu sem adição de açúcar (simulação de um processo em que o açúcar é substituído por suco de maçã concentrado – cenário alternativo). Do ponto de vista da saudabilidade, já foi comprovado cientificamente que o consumo excessivo de açúcares na dieta pode levar ao desenvolvimento de diversas doenças, mas em relação aos aspectos ambientais, qual geleia apresenta os menores impactos ambientais negativos?

Material e Métodos

Avaliação do Ciclo de Vida

Este estudo baseou-se no método da Avaliação do Ciclo de Vida sistematizado pelas normas ABNT NBR ISO 14040:2009 e ABNT NBR ISO 14044:2009. Foram obedecidas as quatro fases da estrutura das normas, a saber: definição do objetivo e escopo, análise de inventário, avaliação de impacto e interpretação.

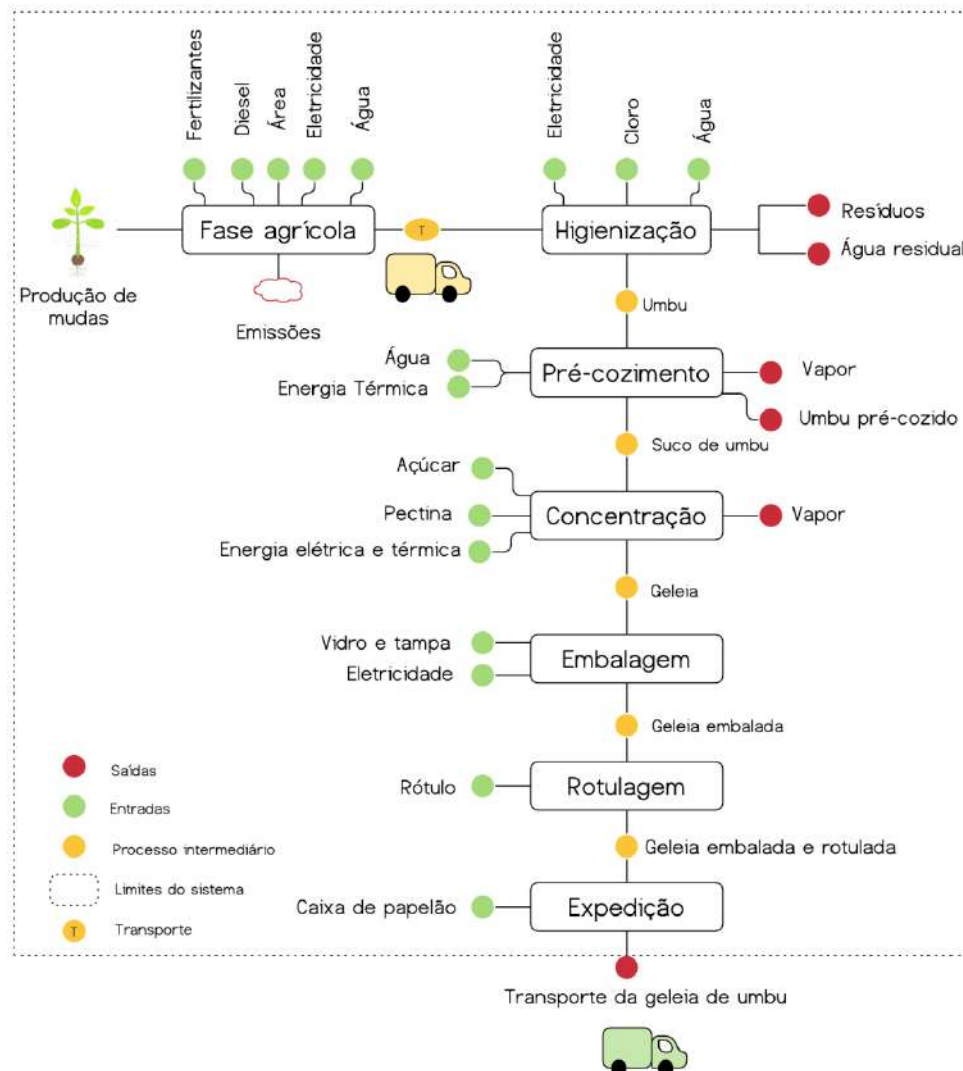
Definição do Objetivo e Escopo

O objetivo é comparar os impactos ambientais no ciclo de vida da produção de duas formulações de geleia de umbu. Formulação 1: suco de umbu, açúcar e pectina. Formulação 2: suco de umbu, suco de maçã concentrado e pectina. A definição da Unidade Funcional (UF) no caso de



produtos alimentares é frequentemente baseada na massa do produto em análise e, em qualquer caso, é a referência para a qual todas as entradas e saídas devem estar relacionadas. A UF escolhida foi 1 kg de produto, conforme recomendações da Regra de Categoria de Produto (RCP) - 21494 “doces, geleias, marmeladas, purê de frutas ou nozes e pasta de frutas ou nozes” (EPD, 2014). As fronteiras/limites do sistema delimitam quais pontos da cadeia produtiva serão avaliados. Neste estudo, utilizou-se a fronteira *cradle-to-gate* (do berço ao portão) que avalia os impactos ambientais das operações da fase agrícola até as operações de produção na fábrica (Figura 1). As etapas de distribuição e consumo estão fora dos limites do sistema de produto considerado.

Figura 1 - Fluxograma das fronteiras do ciclo de vida da geleia de umbu (processo convencional)



Fonte: Dos autores, 2021.

O sistema sob avaliação é considerado como um sistema típico com mais de uma saída. Consistentemente, fatores de alocação mássica de 77,6% para o umbu pré-cozido (utilizada para obtenção da polpa) e 22,4% para o suco de umbu (utilizado na produção da geleia) foram considerados. Os percentuais de alocação foram calculados com base na contribuição de cada produto resultante da etapa de pré-cozimento do fruto.

Análise de inventário

Os dados primários da fase agrícola e do processamento da geleia de umbu foram obtidos, respectivamente, de um sistema de cultivo orgânico localizado na mesorregião Centro-Sul Baiano e de uma agroindústria de frutas localizada na mesorregião Nordeste Baiano, com capacidade produtiva anual de 900 toneladas.

Os dados da fase de cultivo foram agrupados em três fases: do 1º ao 3º ano (implantação do pomar, produção das mudas, preparo do solo, plantio, irrigação e adubação de cobertura a partir do 2º ano. Nesta fase as plantas estão em processo de desenvolvimento e não há produção); 4º e 5º ano (período de baixa produção, fase em que a produção se inicia, mas sem estabilidade); 6º ao 30º ano (produção tende a estabilização).

Os dados de produção das mudas foram obtidos de estudos realizados por Araújo *et al.* (2000); Andrade *et al.* (2013); Carneiro *et al.* (2018). Para normalizar as quantidades para a unidade requerida, os valores médios anuais foram multiplicados pelo fluxo de referência e então divididos pelos dados de produção média dos 30 anos. Assim, para compor um ano médio, os dados das três fases foram somados e divididos por 30.

Os dados da fase de processamento foram coletados de forma primária, por meio de acompanhamento de parte do processo produtivo e registro documental da agroindústria e de forma secundária por meio de consulta na base de dados da Ecoinvent e dados da literatura.

A água utilizada na higienização do umbu foi estimada através da medição dos tanques e a água utilizada na higienização da fábrica foi calculada pelo método de cubagem, que é o tempo gasto para encher um recipiente de volume conhecido. Para a água residual, considerou-se a mesma quantidade de água que entrou no sistema e foi desprezada após o uso. Para obtenção do consumo de energia elétrica (E) em kWh, realizou-se o levantamento das potências (P) dos motores elétricos de todos os equipamentos utilizados durante fabricação dos produtos e o tempo (t) de funcionamento em horas, conforme a Equação 1.

$$(E = P * t) \quad (\text{Eq. 1})$$

Os resíduos do processamento foram estimados em relação a porcentagem média de caroço presente nos frutos (10 – 15%). Em relação ao transporte, realizou-se um levantamento das distâncias entre as cidades fornecedoras por meio da ferramenta *Google Maps* disponível na internet. Através da multiplicação da massa de cada insumo pela distância percorrida, foi possível obter os dados de transporte (expresso em toneladas-quilômetro tkm). A vazão de combustível (kg/h) para produção de energia térmica do processo foi calculada adotando-se os procedimentos de cálculo citados por Uchimura (2007) e Smith, Van Ness e Abbott (1996), conforme a Equação 2:

$$\frac{\text{Vazão de combustível}}{\text{Vazão de vapor}} = \frac{100 * \Delta H^{vap}}{PC * ef(\%)} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: (ΔH^{vap}) é a variação de entalpia do vapor (kcal/kg) em relação à temperatura da água de alimentação da caldeira; (PC) é poder calorífico da lenha de algaroba (kcal/kg); (Ef) é a eficiência da caldeira (%) e a vazão de vapor (kg/h).

Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida (AICV)

O *software* SimaPro versão 8.5.2 foi utilizado para a modelagem e simulação dos impactos ambientais. Os resultados foram interpretados usando as categorias de ponto médio definidas pelo método ReCiPe 2016, de Huijbregts (2017). As categorias de impacto selecionadas foram: Aquecimento Global (AG), Acidificação Terrestre (AT), Eutrofização de Água Doce (EAD), Formação de Ozônio Fotoquímico (FOF), Uso da Terra (UT), Consumo de Água (CA), Escassez de Recursos Minerais (ERM) e Escassez de Recursos Fósseis (ERF). Essas categorias de impacto adicionais foram incluídas devido a possibilidade de relevância em relação a algumas entradas do sistema, por exemplo a entrada de fertilizantes como contribuição na escassez de recursos minerais e a contribuição das operações de transporte na escassez de recursos fósseis.

Interpretação dos Impactos

Para facilitar a identificação dos pontos críticos ambientais, todos os processos e atividades envolvidas na cadeia produtiva foram agrupados nos seguintes fatores: cultivo; atividades de limpeza (entradas associadas a higienização dos frutos e da fábrica); processamento (envolve todas as operações unitárias); embalagens; caldeira e transporte.

Simulação do cenário de sensibilidade

O estudo de sensibilidade visa avaliar o comportamento dos resultados quando dados de entrada e saída são alterados. Neste estudo, foi proposta uma nova formulação para a geleia de umbu, em que o açúcar é substituído por suco de maçã concentrado.

Considerou-se dois cenários para fins comparação, ou seja, a formulação padrão (atualmente utilizada pela agroindústria, com dados reais) e a nova formulação (suco de umbu concentrado – 65%, suco de maçã concentrado – 34% e pectina – 1%, sendo estes dados simulados).

Para a realização deste cenário foi elaborado um inventário do suco de maçã concentrado (Tabela 1) com base nos estudos de Khanali *et al.* (2020) e Zhu *et al.* (2018). Os dados foram adaptados o máximo possível para a realidade brasileira, com o objetivo de diminuir os níveis de incerteza no estudo.

Tabela 1 - Inventário do ciclo de vida do suco de maçã concentrado

Produto de referência		
Suco de maçã concentrado		
<i>Entradas</i>		
Maçã, colhida	kg	8
Eletricidade	kWh	0,185
Gás Natural	m ³	0,195
Diesel	L	0,0000209
Cloreto de polivinilideno (PVDC)	kg	0,0012
Polietileno, HDPE, granulado	kg	0,0034
Polietileno tereftalato PET	kg	0,045
Dióxido de carbono, líquido	kg	0,0035
<i>Saídas</i>		
<i>Emissões para o ar</i>		
Acetaldeído	kg	8,39E-09
Ácido acético	kg	1,26E-06
Benzeno	kg	3,36E-06
Benzoapireno	kg	8,39E-11
Butano	kg	5,88E-06

Continua...



Continuação...

Dióxido de carbono, fóssil	kg	4,70E-01
Monóxido de carbono, fóssil	kg	1,18E-05
Monóxido de Dinitrogênio	kg	4,20E-06
Formaldeído	kg	8,39E-07
Mercúrio	kg	2,52E-10
Metano, fóssil	kg	1,68E-05
Óxido de nitrogênio	kg	1,00E-04
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	kg	8,39E-08
Pentano	kg	1,01E-05
Propano	kg	1,68E-06
Dióxido de enxofre	kg	4,62E-06
Tolueno	kg	1,68E-06

Fonte: Adaptado de Khanali *et al.* (2020); Zhu *et al.* (2018).

Resultados e Discussão

Inventário do Ciclo de Vida

Os dados de inventário referentes as entradas e saídas da produção agrícola e do processamento de geleia de umbu podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Inventário da produção de geleia de umbu

Produto de referência		
Umbu, colhido	kg	2,21
<i>Entradas</i>		
Ocupação de área agrícola	m ² a*	1,78E-02
Muda de umbuzeiro	N	5,76E-02
Diesel	MJ	1,79E-03
Água	m ³	4,92E-03
Energia Elétrica	kWh	5,66E-03
Esterco de gado, adubação de plantio	kg	5,12E-03
Esterco de gado, adubação de cobertura	Kg	4,95E-01
<i>Saídas</i>		
<i>Continua...</i>		



<i>Emissões para o ar</i>		
Amônia (NH ₃)	kg	2,05651E-07
Óxido de nitrogênio NO _x	kg	7,80655E-06
Produtos intermediários do processo		
Umbu pré-cozido	kg	1,85E+00
Suco de umbu	kg	4,56E-01
<i>Entradas</i>		
Umbu, colhido	kg	2,21E+00
Água	kg	2,47E+00
Hipoclorito de sódio	L	1,65E-03
Energia Elétrica	kWh	1,89E-02
Energia Térmica	MJ	4,17E+00
<i>Saídas</i>		
Resíduos sólidos	kg	3,72E-02
Água residual	L	6,75E-01
Vapor	kg	4,07E-01
Cinzas		3,22E-03
Produto de referência		
Geleia de umbu, embalada	kg	3,28E-01
<i>Entradas</i>		
Suco de umbu	L	4,56E-01
Açúcar cristal orgânico	kg	1,82E-01
Pectina	kg	1,52E-03
Água	L	4,20E+00
Energia Elétrica	kWh	5,08E-02
Energia Térmica	MJ	9,91E+00
Embalagem de vidro	kg	2,05E-01
Aço estanhado	kg	9,68E-03
Rótulo	kg	3,51E-04
Embalagem de papelão	kg	2,05E-02
Detergente neutro	L	1,51E-04
Hipoclorito de sódio	L	7,48E-04

Continuação...

Transporte de insumos	tkm	5,10E-01
<i>Saídas</i>		
Vapor	kg	3,11E-01
Água residual	L	1,02E+00
Cinzas	kg	1,09E-02

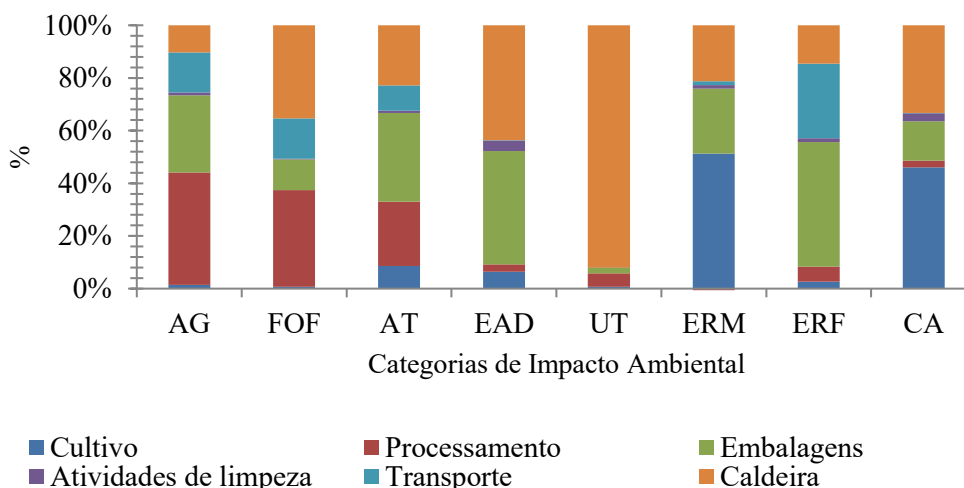
Fonte: Dos autores: 2019.

Legenda: *m²a: metros quadrados por tempo medido em anos.

Avaliação dos Impactos do Ciclo de Vida

A primeira análise deste estudo se deu sobre a contribuição das fases do ciclo de vida da produção de geleia de umbu. Os resultados das contribuições relativas por categoria de impacto podem ser visualizados na Figura 2.

Figura 2 - Impactos ambientais da produção de geleia de umbu (cenário convencional)



Fonte: Dos autores, 2020.

Para a categoria Aquecimento Global, nota-se a predominância dos impactos nos estágios de processamento, embalagens e transporte. O processamento contribuiu com 42,6%, a produção de embalagens com 29,3% e as etapas de transporte com 15,2%, ficando a caldeira com os 11% restantes. As atividades de limpeza e a fase de cultivo do umbuzeiro, juntas, contribuíram com menos de 3% das emissões para esta categoria.

Nas categorias Formação de Ozônio Fotoquímico e Acidificação Terrestre, a fase de processamento contribuiu com 36,6% e 24,6% dos impactos, respectivamente. Analisando a rede de

contribuição dessa fase, observa-se que o açúcar foi a entrada que mais impactou negativamente, sendo as emissões geradas pelo consumo de diesel na fase agrícola da cana-de-açúcar e as emissões da queima do bagaço utilizado na cogeração de energia pela indústria sucroalcooleira, os principais fluxos contribuintes.

As contribuições da etapa de produção das embalagens de vidro foram relevantes para quase todas as categorias de impacto, exceto para as categorias Uso da Terra e Consumo de Água. As categorias Escassez de Recursos Fósseis, Eutrofização de Água Doce, Acidificação Terrestre e Aquecimento Global resultaram em 47,3%, 43,04%, 33,6% e 29,3% dos impactos, respectivamente. Esses valores podem ser explicados pela alta exigência de energia elétrica na fabricação das embalagens de vidro.

As embalagens são indispensáveis em sistemas de produção de alimentos pois servem para diversos fins, como por exemplo, conter e proteger os produtos de contaminação e danos, dispor de informações necessárias ao consumidor, facilitar o transporte e armazenamento (FRESÁN *et al.*, 2019). Do ponto de vista ambiental, diferentes materiais de embalagens de alimentos são atribuídos como uma das principais fontes de impactos negativos. Neste sentido, modificar os padrões atuais em direção a menores requisitos de embalagens poderia levar a melhorias ambientais consideráveis no ciclo de vida dos produtos na indústria de alimentos.

Em relação às operações de transporte, os impactos principais foram nas categorias Escassez de Recursos Fósseis, Aquecimento Global e Formação de Ozônio Fotoquímico, resultando em 28,3%, 15,1% e 15,3% das emissões, respectivamente. As principais fontes dos impactos neste processo foram devido a produção e combustão do diesel.

A fase de cultivo contribuiu com 48,5% dos impactos na categoria de impacto Escassez de Recursos Minerais, 43,4% na categoria Consumo de Água e 8% na Acidificação Terrestre. O consumo de superfosfato simples na etapa de produção de mudas foi o principal responsável pelos impactos na categoria Escassez de Recursos Minerais.

O impacto da caldeira na categoria Uso da Terra chama atenção pelo seu valor bem expressivo. Ao analisar a fonte, observa-se que a maior parte dos impactos se encontra no combustível (lascas de madeira). Vale destacar que o processo selecionado no *software* SimaPro não faz menção ao tipo de madeira, podendo este ser um valor que não condiz com a realidade do combustível utilizado pela agroindústria em estudo.

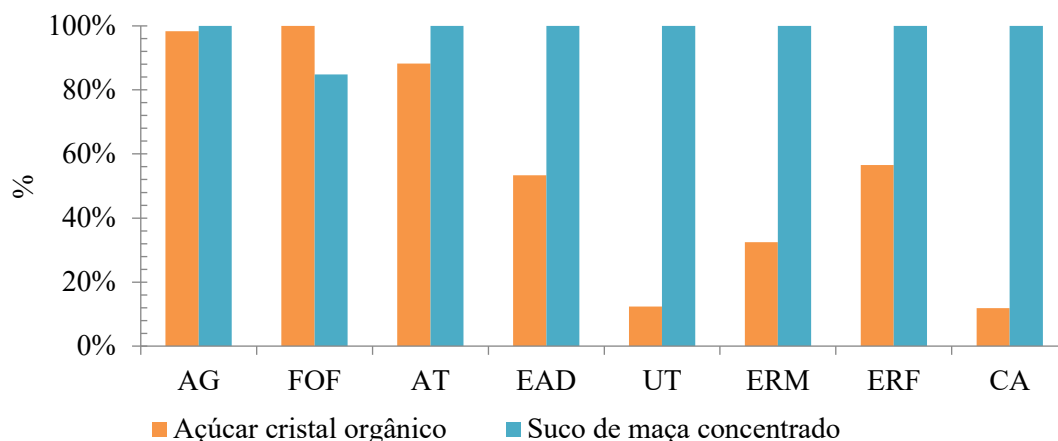
Resultados da simulação do cenário



Do ponto de vista da saudabilidade, o consumo excessivo de açúcares na dieta pode levar ao desenvolvimento de doenças, como obesidade, distúrbios metabólicos e problemas cardiovasculares. Por consequência, os consumidores estão ficando cada vez mais atentos ao conteúdo calórico dos alimentos, o que torna crescente as exigências por opções menos calóricas (OLSZEWSKI *et al.*, 2019).

Neste contexto, foi proposta uma formulação alternativa com o objetivo de avaliar os impactos ambientais em consonância com o desenvolvimento de um produto com menor adição de açúcar. Os resultados da comparação entre os cenários podem ser visualizados na Figura 3.

Figura 3 - Comparação entre duas formulações de geleia



Fonte: Dos autores, 2020.

A produção do açúcar impactou negativamente principalmente nas categorias Aquecimento Global, Formação de Ozônio Fotoquímico e Acidificação Terrestre. As demais categorias apresentaram menores contribuições quando comparadas com o cenário que considerou o suco de maçã.

Todas as categorias de impacto, com exceção da Formação de Ozônio Fotoquímico, elevaram as contribuições com a entrada do novo ingrediente (suco de maçã concentrado) como proposta de substituição ao açúcar cristal. Isso pode ser explicado pelas maiores contribuições durante a produção agrícola da maçã em comparação com o cultivo da cana-de-açúcar, seguida pelas maiores exigências de energia elétrica. A fase de fabricação do suco apresenta as maiores demandas de energia, uma vez que são necessários em média 8 kg de maçãs para produção de 1 litro do suco concentrado. Com isso, a categoria Uso da Terra eleva os valores de contribuição, uma vez que uma maior área é demandada para a produção agrícola da maçã.

Na produção da cana-de-açúcar foi adotado um sistema de cultivo sem irrigação, portanto, o consumo de água ocorreu somente na usina de produção do açúcar. O mesmo não ocorreu na produção do suco de maçã, que recebe água em toda a sua cadeia. Por isso, o cenário base resultou em contribuições bem menores para a categoria Consumo de Água.

Além das questões ambientais e de saúde, os aspectos tecnológicos são importantes e devem ser avaliados. É fundamental para o desenvolvimento de uma geleia de qualidade superior e sem adição de açúcares, o uso dos ingredientes adequados que possam substituir completamente o açúcar sem afetar negativamente as propriedades reológicas, físicas e sensoriais do novo produto.

De acordo com Riedel, Bohme e Rohm (2015), o açúcar não é adicionado na geleia apenas para promover a doçura, mas também exerce propriedades funcionais que o torna útil como agente de volume, modificador de textura, intensificador de sabor, além de conferir propriedades conservantes.

É importante ressaltar que este estudo de sensibilidade se trata de uma simulação de um processo utilizando uma alternativa que já existe no mercado. O viés aqui avaliado foi somente o ambiental, o que não dispensa a necessidade de compreensão dos fatores tecnológicos que por consequência, alterariam mais variáveis, como por exemplo, o tempo de processamento, consumo de energia e teor de sólidos solúveis.

Conclusão

Neste trabalho, foi realizada uma análise quantitativa e detalhada da ACV da produção de geleia de umbu, seguindo uma abordagem “do berço ao portão da fábrica”. Para a maioria das categorias de impacto, os subsistemas de produção de ingredientes, produção de energia térmica, produção de embalagens de vidro e as operações de cultivo, foram as principais fontes de emissões.

As maiores contribuições da produção do açúcar foram nas categorias Aquecimento Global Formação de Ozônio Fotoquímico, Acidificação Terrestre e Escassez de Recursos Fósseis. A proposta de substituir o açúcar cristal por suco de maçã concentrado na formulação da geleia resultou em maiores impactos negativos para sete das oito categorias avaliadas, devido a contribuições superiores da fase agrícola da maçã em comparação com o cultivo da cana-de-açúcar.

Como propostas de melhoria e perspectivas futuras, sugere-se: um tratamento estatístico dos dados (desvios padrões) relacionados aos inventários de modo a diminuir as incertezas do estudo; avaliação das formulações alternativas quanto aos aspectos tecnológicos e de qualidade e as possíveis mudanças que vierem a ocorrer em outras variáveis do processo; e uma análise sobre a viabilidade

do cenário de simulação adotado neste estudo, levando em consideração a realidade dos processos produtivos das empresas.

Agradecimentos

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo apoio financeiro. Aos agricultores e produtores de umbu que forneceram parte dos dados para a execução dessa pesquisa.

Referências

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas –**NBR ISO 14040:2009** - Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Princípios e estrutura. Rio de Janeiro, 2009a.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas – **NBR ISO 14044:2009** – Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Requisitos e Orientações. Rio de Janeiro, 2009b.

ANDRADE, M. W. *et al.* Adubos Nitrogenados e Potássicos na Produção de porta-enxertos de Umbuzeiro (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.). **Revista Caatinga**, v. 26, n. 4, p. 117-122, 2013.

ARAÚJO, F.P. de; SANTOS, A. C.; CAVALCANTI, N. B. **Cultivo do umbuzeiro**: Instruções Técnicas da Embrapa Semi-árido, 2000. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/133956/1/INT24.pdf>. Acesso em: 12 mai. 2021.

BECCALI, M. *et al.* Resource Consumption and Environmental Impacts of the Agrofood Sector: Life Cycle Assessment of Italian Citrus-Based Products. **Journal of Environmental Management**, v. 43, n. 4, p. 707-724, 2009.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 272, de 22 de setembro de 2005. Aprova o "**Regulamento Técnico sobre produtos vegetais, produtos de frutas e cogumelos comestíveis**". Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 22 set. 2005.

CARNEIRO, J.M. *et al.* **Avaliação do Ciclo de Vida da Manga Brasileira**. VI Congresso Brasileiro Sobre Gestão do Ciclo de Vida. Brasília, 6., 2018, Brasília. Anais [...], Brasília: Ibict, 1018. p. 378-384.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. D. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: Fisiologia e manuseio**. 2. ed. Lavras: Ed. UFLA, 2005.

DE MARCO, I. *et al.* Life Cycle Assessment of apple powders produced by a drum drying process. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 193-198, 2015.



DE MARCO, I.; RIEMMA, S.; IANNONE, R. Uncertainty of input parameters and sensitivity analysis in life cycle assessment: An Italian processed tomato product. **Journal of Cleaner Production**, v. 177, p. 315-325, 2018.

DUTRA, F.V. *et al.* Características físicas e químicas de acessos de umbuzeiros (*Spondias tuberosa* Arr. Cam). **Revista de Ciências Agrárias**, v. 40, n. 4, p. 814-822, 2017.

ECOINVENT. **The Ecoinvent Database**. Disponível em: <https://www.ecoinvent.org/>. Acesso em: 15 fev. 2021.

EPD. The International EPD System. 'UN CPC 21494 - **Product Category Rules - jam, fruit jellies, marmalades, fruit or nut puree and fruit or nut paste**. 2011:19-version 1.02. 2014.

FRESÁN, U. *et al.* Does the size matter? A comparative analysis of the environmental impact of several packaged foods. **Science of The Total Environment**, v. 687, p. 369-379, 2019.

HUIJBREGTS, M. A. J. *et al.* ReCiPe 2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 22, n. 2, p. 138-147, 2017.

KHANALI, M. *et al.* Energy flow modeling and life cycle assessment of apple juice production: Recommendations for renewable energies implementation and climate change mitigation. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, p. 118997, 2020.

MAIA, S. E. S. **Obtenção de pó misto de umbu e acerola por atomização e sua estabilidade**. 2017. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2017.

NOTARNICOLA, B. *et al.* The role of life cycle assessment in supporting sustainable agri-food systems: A review of the challenges. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 399-409, 2017.

OLIVEIRA, D.; SANTOS, C. **Tecnologia e processamento de frutos e hortaliças**. 1 ed. NATAL: Ed. IFRN, 2015.

OLSZEWSKI, P. K. *et al.* Excessive consumption of sugar: an insatiable drive for reward. **Current nutrition reports**, v. 8, n. 2, p. 120-128, 2019.

RIBEIRO, L. D. O. *et al.* Avaliação do armazenamento a frio sobre os compostos bioativos e as características físico-químicas e microbiológicas do suco de umbu pasteurizado. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 20, p. 1-8, 2017.

RIEDEL, R.; BÖHME, B.; ROHM, H. Development of formulations for reduced-sugar and sugar-free agar-based fruit jellies. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, n. 6, p. 1338-1344, 2015.

ROY, P. *et al.* A review of life cycle assessment (LCA) on some food products. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 1, p. 1-10, 2009.

SALA, S. *et al.* In quest of reducing the environmental impacts of food production and consumption. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 387-398, 2017.

SILVA, V.L.; SANJUAN, N. Opening up the Black Box: A Systematic Literature Review of Life Cycle Assessment in Alternative Food Processing Technologies. **Journal of Food Engineering**, v. 250, p. 33-45, 2019.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. Nova Iorque: Ed. McGraw-Hill, 1996.

UCHIMURA, M.S. **Taxa de produção de vapor em caldeira em função do combustível**. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2007. Disponível em: <https://pt.slideshare.net/assemilmontagens/caldeira-c-lculo-vapor-por-gs>. Acesso em: 12 mar. 2021.

ZHU, Z. *et al.* Life cycle assessment of conventional and organic apple production systems in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 156-168, 2018.

07 Capítulo

Partição de albumina sérica bovina em sistemas formados por polietilenoglicol (PEG) 4000 e 6000 g/mol + fosfato de potássio (K_2HPO_4) em diferentes temperaturas



Capítulo 7

Partição de albumina sérica bovina em sistemas formados por polietilenoglicol (PEG) 4000 e 6000 g/mol + fosfato de potássio (K_2HPO_4) em diferentes temperaturas

Matheus Firmino Jardim^{*1}; Izabella Carvalho Batista Muniz²; Leticia Tereza Ferla³; Juliana Gomes Pimentel⁴; Vanessa Santos Sampaio⁴; Renata Cristina Ferreira Bonomo⁵

Resumo

A técnica de sistemas aquosos bifásicos aplicados à partição de proteínas vem sendo mais empregada atualmente em estudos e publicações para este fim devido as diversas vantagens como o custo da mesma ser relativamente baixo, além de sua composição ser majoritariamente água, promovendo uma separação sem danos para a biomolécula de interesse. Foi realizado um estudo dos parâmetros termodinâmicos associados ao comportamento de partição da Albumina Sérica Bovina (BSA) em sistemas aquosos bifásicos formados por PEG (4000 e 6000) + K_2HPO_4/H_3PO_4 + água em pH 7,0 e diferentes temperaturas (293,15; 298,15; 303,15; e 308,15 °K). Foram determinados parâmetros como índice de recuperação teórica (% Y) e coeficiente de partição de proteínas (K_p) com objetivo de avaliar a eficiência dos sistemas no processo de partição. Também foi determinado os parâmetros termodinâmicos de transferência ($\Delta_{tr}G$, $\Delta_{tr}H$ e $\Delta_{tr}S$) com o intuito de entender melhor as forças que governam a partição, foi utilizado a equação de Van't Hoff para calcular a variação de entalpia em função da temperatura. Os valores de K_p indicaram que a proteína migrou preferencialmente para a fase inferior dos sistemas. Na maioria dos sistemas estudados, a transferência da BSA foi regida por contribuições entálpicas. Em relação aos parâmetros que determinam a eficiência da extração, o melhor sistema para a partição da Albumina Sérica Bovina é o SAB formado por 13% m/m de PEG 4000 e 10% m/m de K_2HPO_4/H_3PO_4 (LA 2) na temperatura de 303,15 °K, o qual apresentou K_p médio de 0,03775, indicando elevada capacidade da fase salina concentrar a proteína e 96,36232%, para a recuperação teórica, que foram os maiores valores encontrados para esses parâmetros.

Palavras-chave: Equilíbrio de fases. Parâmetros termodinâmicos. Partição de proteína. SAB.

¹Discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos (mestrado), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), Itapetinga.

²Discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos (doutorado), UESB, Itapetinga.

³Discente da graduação em Engenharia de Alimentos, UESB, Itapetinga.

⁴Docente, Departamento de Ciências Exatas e Naturais (DCEN), UESB, Itapetinga.

⁵Docente, Departamento de Tecnologia Rural e Animal (DTRA), UESB, Itapetinga.

* E-mail para correspondência: matheusjardcmurta@gmail.com

Introdução

É denominado de sistema aquoso bifásico, os sistemas que contém duas ou mais fases líquidas em equilíbrio termodinâmico, sendo muito útil para aplicações em extração e/ou purificação de alguns compostos presentes em processos tecnológicos, o potencial dos processos de extração líquido-líquido em sistemas aquosos bifásicos é alto, pois ambas as fases são aquosas devido a predominância de água na sua constituição, e por isso, tornam-se um ambiente favorável para biomoléculas (SILVA, 2020).

São diversos os fatores que afetam o equilíbrio de fases em um SAB, entre estes, por exemplo, temos a temperatura, a composição global, o pH, a massa molar dos constituintes e adição de eletrólitos (JUNQUEIRA, 2019). A aplicação do SAB para partição de proteínas bem como para partição de biomoléculas no geral é amplamente difundida no meio científico por ser uma tecnologia menos agressiva frente a outras existentes, o que é muito requerido, levando em conta a sensibilidade destas em relação a temperaturas elevadas e solventes orgânicos tóxicos (NASCIMENTO, 2019).

Um dos fatores mais importantes a ser estudado é a temperatura, pois ela pode afetar diretamente a distribuição dos constituintes entre as fases em equilíbrio do sistema, levando até a um deslocamento da curva binodal dependendo do sistema e isso interfere no comprimento da linha de amarração e no tamanho da região bifásica (RENGIFO *et al.*, 2015). Outro fator importante é a massa molar do polímero, pois o aumento da mesma promoverá variações na região bifásica. Mais precisamente, quanto maior for a massa molar do polímero no sistema, para uma determinada composição de fases, menor será a concentração necessária, desse mesmo polímero, para que ocorra separação de fases (FERREIRA, 2009), entretanto, menor será também a partição de material biológico para a fase rica em polímero, o que implica uma diminuição de solubilidade das biomoléculas na fase rica em polímero e assim, uma diminuição do coeficiente de partição do material biológico, promovendo assim uma migração maior para a outra fase. A adição de um sal no equilíbrio líquido-líquido introduz forças iônicas que afetam o equilíbrio, pois mesmo que em concentrações milimolares, há uma influência relativamente forte para a partição de materiais eletricamente carregados (DA COSTA, 2010).

Ananthapadmanabhan e Goddard (1987) postularam após seus estudos, que ânions com uma maior valência são melhores agentes *salting-out* do que ânions com valência mais baixa, porque o ânion torna-se mais hidratado e assim diminui a quantidade de água disponível para hidratar o PEG. Quando confrontamos íons com diferentes raios e diferentes densidades de carga, o íon de menor raio (e maior densidade de carga) irá interagir com o PEG em maior proporção, favorecendo a interação

entre PEG/sal, necessitando então de uma maior quantidade de sal para saturação da cadeia do polímero e refletindo na diminuição da região bifásica (NASCIMENTO *et al.*, 2019).

A Albumina Sérica Bovina (BSA) é uma proteína derivada de vacas, é frequentemente usada como padrão de concentração de proteínas em experimentos de laboratório. As albuminas são uma grande família de proteínas, servindo como proteína transporte, na forma da proteína solúvel mais abundante no plasma de mamíferos (MALARKANI *et al.*, 2017). Devida a sua importância e disponibilidade, as albuminas de soro são amplamente estudadas. A BSA é uma proteína composta de 583 aminoácidos, sendo 20 tirosinas e 2 triptofanos por monômero, Trp-134 e Trp-213 (MALARKANI *et al.*, 2017), normalmente comercializada em nível de pureza $\geq 98\%$ e pH neutro.

A técnica de sistemas aquosos bifásicos aplicados à partição de proteínas vem sendo mais reportada em estudos e publicações para este fim devido as diversas vantagens já expostas e o custo da técnica ser relativamente baixo, além de sua composição ser majoritariamente água. Nascimento (2019) utilizou o SAB para extração de lipases de interesse biológico, Pignata *et al.* (2016) particionou a Albumina Sérica Bovina através de SAB (PEG + Na₂SO₄ + água), Clementino *et al.* (2019) fizeram a purificação após a produção integrada de protease fibrinolítica de *Mucor subtilissimus*, também utilizando PEG + Na₂SO₄ + água.

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho consiste em realizar uma análise termodinâmica da partição da Albumina Sérica Bovina em sistemas aquosos bifásicos formados por polímeros (PEG (4000 e 6000 g/mol)) + fosfato de potássio e água em pH 7,0. Com isso, obter os parâmetros que regem a partição nesses sistemas em específico, bem como sua eficiência.

Material e Métodos

Local do experimento

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Engenharia de Processos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), campus Juvino Oliveira - Itapetinga.

Material

Polietilenoglicol 4000 (CAS N° 25322-68-3) e 6000 g/mol (CAS N° 25322-68-3) e a Albumina Sérica Bovina (BSA) foram adquiridos da Sigma, Brasil. O fosfato de potássio bibásico (K₂HPO₄) (CAS N° 7558-79-4) e ácido fosfórico (H₃PO₄) (CAS N° 7664-38-2) foram adquiridos da

Synth, Brasil. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e não foram submetidos a nenhum método de tratamento ou purificação prévio.

Montagem dos sistemas aquosos bifásicos

Os SAB utilizados na partição da BSA foram formados por PEG (4000 e 6000) + fosfato de potássio + água em diferentes temperaturas (293,15; 298,15; 303,15; e 308,15 °K), pH 7,0 e pressão atmosférica. Os pontos globais selecionados para partição estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição global dos sistemas formados por polietilenoglicol 4000 e 6000 g/mol + fosfato de potássio/ácido fosfórico K_2HPO_4/H_3PO_4 + água, expressas em fração mássica

Ponto Global	Polietilenoglicol	Sal
293,15 °K		
1	0,130	0,090
2	0,130	0,100
3	0,150	0,100
4	0,150	0,110
5	0,170	0,120
298,15 °K		
1	0,130	0,090
2	0,130	0,100
3	0,150	0,100
4	0,150	0,110
5	0,170	0,120
303,15 °K		
1	0,130	0,090
2	0,130	0,100
3	0,150	0,100
4	0,150	0,110
5	0,170	0,120
308,15 °K		
1	0,130	0,090
2	0,130	0,100
3	0,150	0,100
4	0,150	0,110
5	0,170	0,120

Fonte: Dos autores, 2021.

Foram pesadas quantidades apropriadas dos componentes até uma massa final de 40 g, em tubos graduados de 50 mL. Preparou-se soluções estoque do sal (K_2HPO_4/H_3PO_4) 23% (m/m) e de PEG 50% (m/m). Os sistemas foram formados com quantidades adequadas de PEG + solução salina + água para uma massa total de 40 g. Todos os componentes foram pesados em balança analítica (Modelo M254A, BEL ENGINEERING, Brasil) com uma precisão de $\pm 0,0001$ g. Os tubos contendo os sistemas foram agitados vigorosamente em vortex (Modelo AP-56, PHOENIX, Brasil) por 10 minutos e então centrifugados (Modelo SP701, SP LABOR, Brasil) a 3500 g por 10 minutos, para acelerar a separação de fases. Os tubos foram mantidos em repouso, durante 24 horas em estufa B.O.D (Modelo LG340 FT220, LONGEN SCIENTIFC, Brasil) nas respectivas temperaturas de estudo para se assegurar o equilíbrio das fases fosse atingido e que houvesse a formação de 2 fases bem definidas.

Após as fases se separarem pela diferença de densidade, foram coletadas com auxílio de seringas estéreis, para posterior análise do teor de proteína. Todos os sistemas foram preparados em duplicata. O pH da solução salina de fosfato de potássio foi ajustado para 7,0 antes da montagem dos sistemas de partição, com ácido fosfórico e conferido em pHmetro de bancada (Modelo Q400MT, QUIMIS, Brasil).

Partição da BSA

Para montagem dos sistemas de partição, pesou-se a BSA e diluiu-se em uma concentração de 20 mg/mL em água destilada e fez-se a adição de 200 μ L dessa solução em tubos graduados de 15 mL. Em seguida, adicionou-se 3.0 mL de fase superior e 3,0 mL de fase inferior que foram obtidas dos sistemas de equilíbrio montados previamente. Os sistemas foram submetidos à agitação e, então, centrifugados a 3500 g por 10 minutos. Os tubos foram mantidos em repouso, em estufa B.O.D. por aproximadamente 24 horas nas temperaturas pré-determinadas. Após ter atingido o equilíbrio, as fases foram coletadas com seringas, deixando uma camada de fina espessura acima e abaixo da interface, foram pesadas e armazenadas em recipientes com tampa sob refrigeração até que todas as análises de determinação de teor de proteína fossem realizadas em cada fase.

A concentração de proteína nas fases foi determinada pelo método de leitura direta a 280 nm, em espectrofotômetro (Modelo 570 Libra, BIOCHROM, Reino Unido). Foi utilizada Albumina Sérica Bovina como padrão para as curvas de calibração. Para evitar interferência dos componentes da fase, as amostras foram analisadas por contra branco contendo a mesma composição de fase, mas sem a proteína.



Determinação dos parâmetros de partição

O coeficiente de partição das proteínas (K_p) é a razão entre a concentração de equilíbrio (mg/mL) da proteína na fase superior (C_t) e inferior (C_b) e foi determinado como descrito pela Equação 1.

$$K_p = \frac{C_t}{C_b} \quad (\text{Eq. 1})$$

A recuperação teórica (% Y) é uma variável que avalia a eficiência da partição de acordo com a quantidade de proteína presente na fase preferencial, ou seja, o rendimento da extração utilizando SAB, % Y foi determinada de acordo a Equação 2.

$$\%Y = \frac{1}{1 + 1/R \cdot K_p} \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que: R corresponde à razão entre os volumes da fase superior e inferior e K_p ao coeficiente de partição da BSA.

A partir da composição das fases é possível calcular o comprimento da linha de amarração (CLA). O CLA é um parâmetro termodinâmico utilizado para caracterizar o sistema, além de ser uma variável importante para determinar processos de partição dos solutos em SAB formados por diferentes componentes. O valor de CLA pode ser calculado a partir das concentrações dos componentes nas fases, como mostra a Equação 3.

$$CLA = \sqrt{[\Delta C_1]^2 + [\Delta C_2]^2} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que: (ΔC_1) e (ΔC_2) correspondem a diferença de concentração de componente 1 (C_1) e componente 2 (C_2), respectivamente, entre as fases do sistema. Os valores de CLA obtidos estão apresentados como resultados na Figura 1.

Avaliação dos parâmetros termodinâmicos de transferência

A variação da energia livre de Gibbs de transferência, definida como a mudança de energia livre de Gibbs molar associada ao processo de transferência da biomolécula entre as fases do SAB, foi calculada de acordo com a Equação 4:

$$\Delta_{tr}G = -RT \ln K_p \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde: T é a temperatura absoluta de estudo da partição; R é a constante dos gases ideais; K_p é o coeficiente de partição de proteínas totais.

Foi estudada a partição da BSA em quatro temperaturas. A partir dos valores dos coeficientes de partição de proteínas totais (K_p) obtidos para cada linha de amarração nas diferentes temperaturas, foi aplicada uma aproximação da equação de Van't Hoff, a qual relaciona o $\ln K_p$ com $1/T$ através de uma expressão polinomial, representada pela (Equação 5):

$$\ln K_p = a + b \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + c \cdot \left(\frac{1}{T}\right)^2 + \dots \quad (\text{Eq. 5})$$

Em que: a , b e c são os parâmetros de ajuste da equação polinomial do gráfico $1/T$ versus $\ln K_p$; e $\ln K_p$ é o valor do logaritmo natural da constante de partição. Assim, é possível determinar a variação de entalpia de transferência ($\Delta_{tr}H$) associada ao processo de partição por meio da (Equação 6):

$$\Delta_{tr}H = -R \cdot \left[b + 2c \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \dots \right] \quad (\text{Eq. 6})$$

A variação da entropia de transferência ($\Delta_{tr}S$) foi determinada por diferença utilizando a Equação geral da energia livre de Gibbs (Equação 7):

$$\Delta_{tr}G = \Delta_{tr}H - T\Delta_{tr}S \quad (\text{Eq. 7})$$

Resultados e Discussão

Estudo dos parâmetros termodinâmicos de transferência

A distribuição de uma biomolécula entre as fases de um sistema aquoso bifásico está associada a variações entálpicas e entrópicas relacionadas ao processo de transferência. A partição da BSA pode ser melhor compreendida por meio do estudo dos parâmetros termodinâmicos de transferência ($\Delta_{tr}G$, $\Delta_{tr}H$ e $\Delta_{tr}S$), que está apresentado na Tabelas 3. Foi verificado a partir dos valores de K_p obtidos que a BSA particionou preferencialmente para a fase salina dos sistemas estudados, ou seja, $K_p < 1,0$ (Tabela 2).

A distribuição preferencial de uma biomolécula em um SAB deve ser compreendida em termos das interações intermoleculares que ocorrem entre os componentes formadores do sistema entre si e com a molécula-alvo no processo de transferência, bem como das possibilidades de distribuição do soluto de interesse nas fases. Essas contribuições são expressas no parâmetro denominado energia livre de Gibbs de transferência ($\Delta_{tr}G$) que representa a variação da energia livre de Gibbs do sistema quando um mol de biomolécula é transferido da fase superior para a fase inferior do sistema. A partir da Tabela 3 observa-se que a $\Delta_{tr}G$ é positiva em todas as condições estudadas, também pode se observar que uma redução do valor de K_p resulta em um aumento no valor de $\Delta_{tr}G$.

Esse comportamento indica que as interações existentes entre as proteínas e os componentes da fase inferior são mais favoráveis do que as interações existentes entre proteína/PEG. Uma análise que envolva contribuições entálpicas ($\Delta_{tr}H$) e entrópicas ($\Delta_{tr}S$) detalhadamente é necessária para que se entenda as forças que governam a distribuição da biomolécula nas fases de um SAB.

Tabela 2 - Coeficientes de partição da Albumina Sérica Bovina em sistemas aquosos bifásicos formados por polietilenoglicol 4000 e 6000 g/mol + fosfato de potássio/ácido fosfórico K_2HPO_4/H_3PO_4 + água em diferentes temperaturas (293,15; 298,15; 303,15; e 308,15 °K)

LA	Coeficiente de Partição K_p							
	PEG 4000				PEG 6000			
	293,15 °K	298,15 °K	303,15 °K	308,15 °K	293,15 °K	298,15 °K	303,15 °K	308,15 °K
1	0,136	0,122	0,049	0,133	0,060	0,050	0,099	0,290
2	0,090	0,056	0,037	0,118	0,078	0,055	0,059	0,118
3	0,105	0,062	0,047	0,160	0,061	0,054	0,052	0,282
4	0,131	0,062	0,046	0,135	0,085	0,077	0,099	0,160
5	0,093	0,080	0,040	0,096	0,197	0,068	0,095	0,117

Fonte: Dos autores, 2021.

Em relação aos SAB's formados por PEG 4000 e 6000 g/mol nas temperaturas de 293,15 e 298,15 °K, pode-se observar que a partição das proteínas para a fase inferior dos sistemas é entálpicamente dirigida, pois a variação da entalpia e da entropia ($\Delta_{tr}H$ e $\Delta_{tr}S$) são negativas, entretanto há uma pequena variação positiva da entropia e da entalpia na temperatura de 298,15 °K para o PEG 6000 g/mol em algumas linhas de amarração, isso aponta que, mesmo que a variação seja pequena, há uma tendência do processo de transferência começar a ser favorecido por contribuições de natureza entropica na medida em que a temperatura aumenta, as temperaturas de 303,15 e 308,15 °K confirmam essa hipótese, mostrando valores de entalpia e entropia positivos diretamente proporcionais ao aumento da temperatura. Percebe-se na maioria dos pontos, que há um aumento da entropia na medida em que o comprimento de linha de amarração (CLA) aumenta, que é mais perceptível nos sistemas compostos pelo PEG 4000 g/mol. Isso pode ser explicado devido ao aumento da concentração dos componentes do sistema, provocando um aumento no número de configurações possíveis desses constituintes.

Tabela 3 - Parâmetros termodinâmicos de transferência da Albumina Sérica Bovina em sistema aquoso bifásico formados por PEG 4000 e 6000 g/mol + fosfato de potássio /ácido fosfórico K_2HPO_4/H_3PO_4 + água em diferentes temperaturas (293,15; 298,15; 303,15; e 308,15 °K)

LA	$\Delta_{tr}G/kJ/mol$	$\Delta_{tr}H/kJ/mol$	$T\Delta_{tr}S/kJ/mol$	$\Delta_{tr}G/kJ/mol$	$\Delta_{tr}H/kJ/mol$	$T\Delta_{tr}S/kJ/mol$
PEG 4000						
PEG 6000						
293,15 °K						
1	4,859	-133,723	-138,622	6,849	-66,509	-73,379
2	5,852	-176,028	-181,993	6,196	-99,403	-105,509
3	5,472	-183,527	-189,042	6,804	-137,963	-144,686
4	4,945	-206,971	-211,860	5,993	-33,866	-39,921
5	5,779	-120,561	-126,505	4,043	-156,189	-159,578
298,15 °K						
1	5,204	-51,655	-56,982	7,383	34,345	27,062
2	7,141	-50,736	-57,866	7,184	-17,535	-24,884
3	6,882	-47,423	-54,458	7,230	3,8673	-3,333
4	6,884	-66,661	-73,562	6,341	11,013	4,591
5	6,254	-43,657	-50,005	6,638	-60,407	-67,217
303,15 °K						
1	7,554	27,705	20,033	5,890	131,872	126,559
2	8,260	70,421	62,083	7,115	61,632	54,231
3	7,711	84,190	76,671	7,440	141,019	133,673
4	7,728	69,020	61,417	5,820	54,414	48,733
5	8,068	30,709	22,603	5,924	32,214	26,246
308,15 °K						
1	5,156	104,490	99,490	3,189	226,235	223,399
2	5,459	187,649	182,282	5,459	138,230	132,876
3	4,690	211,533	206,650	3,237	273,721	270,600
4	5,115	200,298	195,198	4,727	96,405	91,222
5	5,990	102,663	96,767	5,489	121,830	116,386

Fonte: Dos autores, 2021.

Legenda: LA: Linha de amarração.

Em relação aos termos que contribuem para minimização de $\Delta_{tr}G$ pode-se dizer que $\Delta_{tr}H$ e $\Delta_{tr}S$ assumiram valores negativos em certas temperaturas (293,15 e 298,15 °K) e positivos em outras

(303,15 e 308,15 °K). Entretanto, a variação da entalpia ou da entropia de transferência não foram suficientes, nestes casos, para promover uma compensação entálpica-entrópica (temperaturas de 293,15 e 298,15 °K) ou entrópica-entalpica (temperaturas de 303,15 e 308,15 °K) e tornar o processo de transferência da BSA da fase inferior para a fase superior termodinamicamente favorável, ou seja, com o $\Delta trG < 0$. Tal fato, $\Delta trG < 0$, ocorre para o processo de transferência da BSA da fase superior para a fase inferior (rica em sal).

Avaliação da eficiência de partição da BSA nos SAB's

A fim de avaliar a eficiência dos SAB's formados por PEG/sal como uma técnica de purificação da BSA, determinou-se o parâmetro índice de recuperação teórica (% Y) representado na (tabela 4), que juntamente com o K_p , nos mostra o rendimento da partição.

Tabela 4 - Índice de recuperação teórica % Y dos sistemas aquosos bifásicos formados por polietilenoglicol 4000 e 6000 g/mol + fosfato de potássio/ácido fosfórico K_2HPO_4/H_3PO_4 + água em diferentes temperaturas (293,15; 298,15; 303,15; e 308,15 °K)

LA	Recuperação Teórica (% Y)							
	PEG 4000				PEG 6000			
	293,15 °K	298,15 °K	303,15 °K	308,15 °K	293,15 °K	298,15 °K	303,15 °K	308,15 °K
1	88,012	89,074	95,240	88,193	93,284	95,155	90,977	77,475
2	91,682	94,689	96,362	89,381	92,700	94,764	94,355	89,377
3	90,423	94,128	95,505	86,148	94,219	94,866	95,032	77,947
4	88,376	94,143	95,542	88,042	92,120	92,807	90,951	86,167
5	91,441	92,570	96,087	91,191	83,525	93,556	91,295	89,495

Fonte: Dos autores, 2021.

Legenda: LA: Linha de amarração.

No presente trabalho, quando avaliados os sistemas em relação aos valores de % Y , foi identificada uma pequena oscilação de cerca de $\pm 13\%$ entre todos os resultados, encontrando valores dentro de 96,362 a 83,525%, deduzindo uma extração eficiente. O maior valor obtido, entre todas as linhas de amarração foi encontrado na LA 2 (303,15 °K). Segundo Ruiz *et al.* (2012) a recuperação em SAB de proteínas pode variar de 60 a 90%. O índice de recuperação (% Y) é um parâmetro que

nos diz o quanto que a fase em que a biomolécula migrou preferencialmente, foi capaz de concentrá-la em relação ao teor total de proteína adicionada SAB.

Para todos os sistemas estudados, os valores de recuperação teórica sofreram influência de acordo com variações do comprimento de linha de amarração, da temperatura e da massa molar do polímero. Por exemplo, o aumento da massa molar do polímero resultou em uma pequena diminuição na eficiência da recuperação da BSA, já em relação à temperatura, os valores encontrados de % Y aumentaram na medida em que aumentava a temperatura até certo ponto (303,15 °K) onde houve um decréscimo deste valor que foi observado nos dois polímeros utilizados. Possivelmente a partição de biomoléculas nos sistemas estudados é comprometida pela temperatura elevada no processo. Observa-se ainda que na medida em que o comprimento de linha de amarração aumentava não foi possível observar um padrão de interferência que fosse significativa nos valores de % Y .

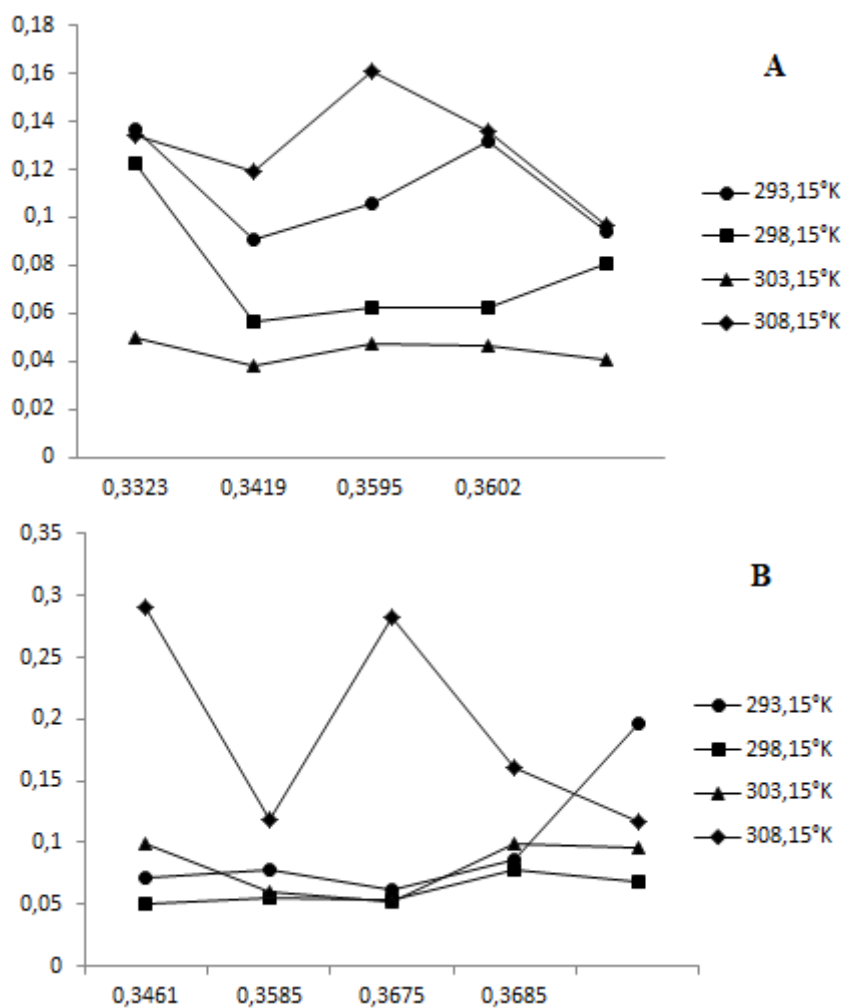
Influência do comprimento da linha de amarração (CLA) no comportamento de partição da BSA

A Figura 1 (A, B) apresenta o comportamento de distribuição da proteína entre as fases, por meio dos valores de K_p , respectivamente, em função do comprimento da linha de amarração.

É possível observar nesta figura que para todas as condições estudadas, os valores dos coeficientes de partição foram menores que 1 ($K_p < 1$), esse fato revela que as proteínas se concentraram preferencialmente na fase inferior dos sistemas, constituída predominantemente pelo sal K_2HPO_4 . Cada ponto representado na figura, indica uma das cinco linhas de amarração utilizadas no trabalho, linha 1, 2, 3, 4 e 5, contando da esquerda para direita. O comprimento da linha de amarração (CLA) é um parâmetro termodinâmico que relaciona a diferença de composição, em termos de concentração mássica dos componentes 1 e 2, no caso, PEG e sal, nas fases superior e inferior, em uma condição fixa de temperatura e pressão. O aumento do CLA indica um aumento na diferença de concentração dos componentes nas fases e conseqüentemente, aumenta-se a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas de cada fase (DA SILVA; LOH, 2006; PEI *et al.*, 2009). Então, quando observamos uma diminuição do K_p na medida em que o CLA aumenta, o que é mais visualmente perceptível da linha de amarração 1 para a linha de amarração 2 em ambos os PEG's (1A e 1B), significa que as interações mais favoráveis que estão acontecendo são as interações da proteína e o sal. Em relação as outras linhas de amarração, não se consegue visualizar um padrão de redução do coeficiente de partição com o aumento do comprimento de linha de amarração. Isso pode ser explicado pela variação do comportamento do K_p para uma mesma temperatura, em linhas de amarração diferentes, não seguindo uma tendência proporcional.

Para os dois polímeros, a temperatura de 308,15 °K apresentou valores mais elevados de K_p em relação as outras temperaturas e não foi notada nenhuma tendência de aumento ou queda de K_p na medida em que o CLA aumentava, os valores oscilaram entre aumento e queda. Observa-se ainda que, a média da maioria das linhas de amarração, indicaram os menores valores de K_p , nos sistemas formados pelo polímero de menor massa molar (SAB PEG 4000 g/mol + sal). Segundo Goja *et al.* (2013) o fato de as proteínas a serem particionadas no SAB possuírem tamanho e geometria (conformação tridimensional) definidos, deixa-as expostas aos efeitos estéricos impostos pelos constituintes do sistema.

Figura 1 - Coeficiente de partição (K_p) em função do comprimento da linha de amarração (CLA) dos SAB's formados por PEG (4000 (A) e 6000 (B)) + fosfato de potássio/ácido fosfórico (K_2HPO_4/H_3PO_4) + água em diferentes temperaturas



Fonte: Dos autores, 2021.

Esses efeitos estéricos estão relacionados ao volume disponível para os solutos serem fracionados em uma fase e são, geralmente, conhecidos como efeito de volume livre. Na teoria, o PEG 4000 deveria apresentar maiores valores de K_p por existirem mais espaços para a proteína se alojar, o que acontece em alguns pontos específicos das temperaturas de 293,15 °K e 308,15 °K, mas devido força da interação sal/proteína e os fatores de tamanho e geometria da proteína, que forçam o polímero a se desdobrar para seu alojamento, essa interação não se torna tão favorável.

Conclusão

Verificou-se que os SAB's formados por PEG/sal apresentam elevado potencial na separação da BSA, e o estudo dos parâmetros termodinâmicos (ΔtrG , ΔtrH e ΔtrS) mostrou ser importante no auxílio do entendimento no que diz respeito às forças motrizes envolvidas na partição de biomoléculas em sistemas aquosos bifásicos.

O estudo ainda constatou que o melhor sistema para a partição da BSA foi o SAB formado por 13% m/m de PEG 4000 e 10% m/m de K_2HPO_4/H_3PO_4 (LA 2) na temperatura de 303,15 °K, o qual apresentou K_p médio de 0,037, indicando elevada capacidade da fase salina concentrar a proteína e 96,362%, para a recuperação teórica, que foram os maiores valores encontrados para esses parâmetros.

Referências

ANANTHAPADMANABHAN, K. P.; GODDARD, E. D. Aqueous biphasic formation in polyethylene oxide-inorganic salt systems. **Langmuir**. v. 3, p. 25-31, 1987.

CLEMENTINO, E. L. *et al.* Produção e purificação integrada de protease fibrinolítica de *Mucor subtilissimus* UCP 1262. **Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.** v. 71, p. 553-562, 2019.

DA COSTA, A. R. **Partição de lactoferrina em sistemas aquosos bifásicos**. 2010. 56f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos de Alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2010.

DA SILVA, L. H. M.; LOH, W. Sistemas Aquosos Bifásicos: Fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. **Química Nova**, v. 29, p. 1345- 1351, [S.l.], 2006.

FERREIRA, F. J.; PADILHA, G. S.; TAMBOURGI, E .B. Efeitos da massa molar e do pH sobre o equilíbrio termodinâmico do sistema bifásico aquoso PEG/fosfatos. **Revista Exacta**, v. 7, p. 49-56, São Paulo, 2009.

GOJA, A. M. *et al.* Aqueous Two-Phase Extraction Advances for Bioseparation. **Journal of Bioprocessing & Biotechniques**, v. 4, p. 1-8, [S.l.], 2013.

JUNQUEIRA, C. M. **Surfactantes como agentes moduladores da partição e formadores de novos sistemas aquosos bifásicos**. 2019. 138f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2019.

MALARKANI, K. *et al.* Denaturation studies on bovine serum albumin-bile salt system: Bile salt stabilizes bovine serum albumin through hydrophobicity. **Journal of pharmaceutical analysis**, v. 8, p. 27-36, [S.l.], 2017.

NASCIMENTO, P. A. M. **Sistemas de Duas Fases Aquosas: uma ferramenta biocompatível para extração de lipase de interesse biotecnológico**. 2019. 169f. Tese (Doutorado em Biociências e Biotecnologia aplicadas à Farmácia) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2019.

NASCIMENTO, S. S. *et al.* Assessment of the purification of phycobiliproteins in cyanobacteria through aqueous two-phase systems with different proportions of PEG/salt. **Journal Pre-proof**. Food and Bioproducts Processing, [S.l.], 2019.

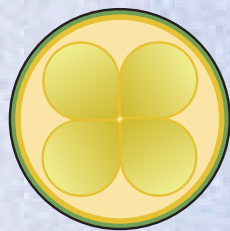
PEI, Y. C. *et al.* Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins. **Separation and Purification Technology**, v. 64, p. 288–295, [S.l.], 2009.

PIGNATA, M. C. *et al.* Estudo da partição de albumina de soro bovino em sistemas aquosos bifásicos. **B.Ceppa**, v. 34, n. 1, p. 53-62, 2016.

RENGIFO, A. F. C. *et al.* Phase diagrams, densities and refractive indexes of poly (ethylene oxide) + organic salts+ water aqueous twophase systems: effect of temperature, anion and molar mass. **Fluid Phase Equilibria**. v. 406, p. 70-76, [S.l.], 2015.

RUIZ-RUIZ, F. *et al.* Aqueous twophase affinity partitioning systems: Current applications and trends. **Journal of Chromatography A**, v. 1244, p. 1-13, [S.l.], 2012.

SILVA, F. L. **Extração e purificação de 2,3-butanodiol utilizando sistemas aquosos bifásicos e processos de separação por membranas**. 2020. 94f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.



SIMEALI

IV Simpósio de Engenharia
de Alimentos

www.simeali.com

ORGANIZAÇÃO:

ICA
INSTITUTO
DE CIÊNCIAS
AGRÁRIAS

UFMG
UNIVERSIDADE FEDERAL
DE MINAS GERAIS

APOIO:

Embrapa
Agroindústria de Alimentos

UFG
UNIVERSIDADE
FEDERAL DE GOIÁS

ZEA USP
Universidade de São Paulo

CRQ - MG
ENSINO - PESQUISA
TECNOLOGIA - ENGENHARIA

ISBN: 978-65-88389-09-6



9 786588 389096