República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 122013009432-6 A2

(22) Data do Depósito: 07/07/2010

(43) Data da Publicação: 03/02/2011
(RPI null)

(54) Título: DESIDRATAÇÃO DE MATERIAIS DE BIOMASSA QUE CONTÊM POLISSACARÍDEOS, MÉTODO PARA EXTRAIR POLISSACARÍDEOS DE MATERIAIS DE BIOMASSA E MATERIAIS DE BIOMASSA DESIDRATADOS

(51) Int. Cl.: C08B 37/00; C08L 5/00; C08L 5/06

(30) Prioridade Unionista: 28/07/2009 US 12/510,478

(73) Titular(es): CP KELCO APS

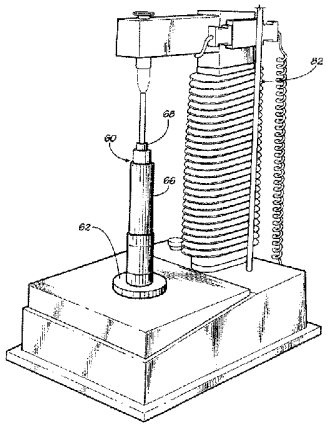
(72) Inventor(es): HELLE BECH OLSEN, MOGENS ANDERSEN, JENS ESKIL TRUSDSOE

(74) Procurador(es): TAVARES PROPRIEDADE INTELECTUAL LTDA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2010059766 de 07/07/2010

(87) Publicação Internacional: WO 2011/012417 de 03/02/2011

(57) Resumo: DESIDRATAÇÃO DE MATERIAIS DE BIOMASSA QUE CONTÉM POLISSACARÍDEOS, MÉTODO PARA EXTRAIR POLISSACARÍDEOS DE MATERIAIS DE BIOMASSA E MATERIAIS DE BIOMASSA DESIDRATADOS. Trata-se de um processo para desidratar materiais de biomassa que contêm polissacarideos e água. O processo compreende umedecer o material de biomassa com uma composição umectante que contenha álcool a fim de formar uma pasta de biomassa com o material de biomassa umedecido e um componente liquido; separar mecanicamente parte do componente liquido da pasta de biomassa; e separar mecanicamente ao menos parte da água do material de biomassa umedecido. Além disso, a presente invenção também se refere a um processo para extrair polissacarideos do material de biomassa e a um material de biomassa desidratado.



"DESIDRATAÇÃO DE MATERIAIS DE BIOMASSA QUE CONTÊM POLISSACARÍDEOS, MÉTODO PARA EXTRAIR POLISSACARÍDEOS DE MATERIAIS DE BIOMASSA E MATERIAIS DE BIOMASSA DESIDRATADOS"

"Dividido do PI 1015078-1, depositado em 07/07/2010"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a materiais que contêm polissacarídeos e, mais especificamente, à desidratação de materiais que contêm polissacarídeos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os polissacarídeos, como a pectina e a carragenina, são usados como coloides em diversas aplicações, incluindo, entre outras, no preparo de alimentos. Os polissacarídeos podem ser extraídos de materiais de biomassa que contêm polissacarídeos, os quais incluem cascas de frutas cítricas, polpa de maçã, resíduos de beterraba oriundos da produção de açúcar, resíduos de girassol oriundos da extração de óleo de girassol, resíduos de batata oriundos da extração de amido, algas vermelhas e algas marrons.

Alguns materiais de biomassa contêm suco, óleo de essência, açúcar, água ou combinações desses. Com frequência, materiais como o suco, o óleo de essência e o açúcar são removidos ou extraídos de um material de biomassa e, em seguida, a pectina é extraída do material de biomassa remanescente. O referido material de biomassa contém quantidades significativas de água, incluindo a água naturalmente presente nele e a água acrescentada a ele durante a extração do açúcar ou de outros componentes.

Em países que não possuem fontes internas adequadas de materiais de biomassa que contêm polissacarídeos, estes são importados de outros países e, normalmente, transportados por longas distâncias para a extração dos polissacarídeos. Portanto, para fins de econômica, pode ser necessário remover quantidades significativas da água dos materiais de biomassa que contêm polissacarídeos antes de transportá-los por tais longas distâncias. Materiais de biomassa que contêm polissacarídeos são geralmente secados para o transporte por aquecimento direto pela combustão do gás natural. O uso de grandes quantidades de água para extrair componentes do material de biomassa que não os polissacarídeos e a remoção da água efluente deste processo podem ser indesejáveis dos pontos de vista econômico e ambiental. Ademais, a secagem de materiais de biomassa que contêm polissacarídeos úmidos por aquecimento direto pela combustão do gás natural também pode ser indesejável dos pontos de vista econômico e ambiental. Por

conseguinte, há a necessidade de um método para tratar e desidratar materiais de biomassa que contêm polissacarídeos que utilize menos água e, portanto, produza menos efluentes ou que diminua o consumo de energia e a emissão de gases que contribuem para o efeito estufa, como o CO_2, ou ambos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção atende a uma ou mais das necessidades supramencionadas por meio de um processo para desidratar materiais de biomassa que contêm polissacarídeos e água, processo este que compreende: umedecer um material de biomassa com uma composição umectante que contenha álcool a fim de formar uma pasta de biomassa que contenha o material de biomassa umedecido e um componente líquido; separar mecanicamente ao menos parte do componente líquido da pasta de biomassa; e separar mecanicamente ao menos parte da água do material de biomassa umedecido. Sem nos prender a nenhuma teoria, ao que tudo indica, a presença de álcool na composição umectante facilita a separação mecânica da água do material de biomassa umedecido.

De acordo com outro aspecto da presente invenção, propomos um processo para extrair polissacarídeos de um material de biomassa que contém polissacarídeos e água. Tal processo compreende: umedecer o material de biomassa com uma composição umectante que contenha álcool a fim de formar uma pasta de biomassa que contenha o material de biomassa umedecido e um componente líquido; separar mecanicamente ao menos parte do componente líquido da pasta de biomassa; separar mecanicamente ao menos parte da água do material de biomassa umedecido a fim de formar um material de biomassa desidratado; e extrair ao menos parte dos polissacarídeos do material de biomassa desidratado.

De acordo com ainda outro aspecto da presente invenção, propomos um material de biomassa que contém polissacarídeos lavado com álcool e prensado. Tal material de biomassa compreende matéria seca em uma quantidade de cerca de 35% a 60% em peso do material de biomassa e açúcar residual em uma quantidade de cerca de 3% a 30% em peso do material de biomassa.

Abaixo, concretizações da presente invenção são definidas na descrição detalhada, nos desenhos e nas reivindicações.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é um diagrama esquemático de uma lavagem com álcool etanol à contracorrente em quatro etapas com uma única prensagem de acordo com uma concretização da presente invenção.

A Figura 2 é um diagrama esquemático de uma lavagem com

álcool isopropílico à contracorrente em quatro etapas com uma única etapa de prensagem.

A Figura 3 é uma vista explodida de uma câmara de prensagem usada na prensagem de cascas de frutas de acordo com concretizações da presente invenção.

A Figura 4 é uma vista em perspectiva da câmara de prensagem da figura 3 disposta em um analisador.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS CONCRETIZAÇÕES

Como resumimos acima, a presente invenção refere-se a um método para desidratar materiais de biomassa que contêm polissacarídeos, a um método para extrair polissacarídeos de materiais de biomassa e a materiais de biomassa que contêm polissacarídeos desidratados.

De acordo com algumas concretizações da presente invenção, materiais de biomassa que contêm polissacarídeos e água são desidratados para a extração subsequente de ao menos parte dos polissacarídeos presentes neles. Materiais de biomassa que contêm polissacarídeos adequados incluem, entre outros, cascas de frutas cítricas, polpa de maçã, resíduos de beterraba oriundos da produção de açúcar, resíduos de girassol oriundos da extração de óleo de girassol, resíduos de batata oriundos da produção de amido e outros materiais de biomassa que contenham pectina. Ademais, outros materiais de biomassa que contêm polissacarídeos adequados às concretizações da presente invenção incluem, entre outros, algas vermelhas, que contêm carragenina e ágar, e algas marrons, que contêm alginato.

De acordo com certas concretizações da presente invenção, materiais de biomassa que contêm polissacarídeos adequados incluem cascas de frutas cítricas, tais como, entre outras, a laranja, o limão, a lima e a toranja. As cascas de frutas cítricas seca são uma matéria-prima importante na produção da pectina, mas o custo para secá-las é alto e corresponde a cerca da metade do custo total para produzi-las. Normalmente, cascas de frutas cítricas são secadas por aquecimento direto pela combustão do gás natural.

Antes da desidratação, de acordo com algumas concretizações da presente invenção, o material de biomassa que contém polissacarídeos é submetido a um processo para extrair um ou mais de seus outros componentes, tais como sucos e óleos de essência no caso de frutas cítricas, açúcar no caso da beterraba, óleo de girassol no caso do girassol, suco de maçã no caso da maçã e amido no caso da batata. Ademais, as cascas de frutas cítricas podem ser submetidas à lavagem aquosa para remover-lhes o açúcar.

Sem nos prender a nenhuma teoria, acreditamos que os polissacarídeos presentes no material de biomassa ligam-se à água, dificultando assim a remoção por prensagem da água de dentro do material de biomassa que contém polissacarídeos. Para nossa surpresa, o tratamento de materiais de biomassa que contêm polissacarídeos com álcool, de acordo com algumas concretizações da presente invenção, faz com que os polissacarídeos *in situ* percam sua faculdade de ligação com a água, possibilitando assim a prensagem e aumentando a proporção de matéria seca no material de biomassa que contém polissacarídeos. Conforme usado no presente documento, o termo "matéria seca" refere-se à matéria do material de biomassa que permanece após secagem de 65° C a 70° C durante 20 a 24 horas.

Antes da desidratação, o material de biomassa que contém polissacarídeos pode ser fragmentado por corte, esmerilhação, trituramento ou outros meios. De acordo com certas concretizações, o material de biomassa que contém sacarídeos é cortado em partículas de tamanho médio na faixa de cerca de 10 mm a cerca de 30 mm, em que o tamanho das partículas é determinado medindo-se sua maior dimensão.

De acordo com certas concretizações da presente invenção, umedecemos o material de biomassa que contém polissacarídeos e água com uma composição umectante que contém álcool a fim de formar uma pasta de biomassa com o material de biomassa umedecido e um componente líquido. De acordo com certas concretizações, a composição umectante é acrescentada ao material de biomassa em uma quantidade suficiente para revesti-lo. De acordo com certas concretizações, a etapa de umedecer o material de biomassa compreende lavá-lo com a composição umectante e pode incluir agitar a pasta de biomassa. O material de biomassa pode ser lavado uma vez ou várias vezes com a composição umectante. De acordo com certas concretizações, o material de biomassa é lavado com a composição umectante de 2 a 4 vezes. Após cada lavagem com álcool, o processo inclui separar mecanicamente ao menos parte do componente líquido da pasta de biomassa e, de acordo com certas concretizações, compreende ainda drenar o componente líquido do material de biomassa tal como com um filtro em arco ou outro dispositivo de separação.

A composição umectante compreende álcool, em que álcoois adequados incluem, entre outros, o etanol, o isopropanol e combinações desses. De acordo com certas concretizações, o álcool se faz presente na composição umectante em uma quantidade de cerca de 40% a cerca de 80% ou de ao menos cerca de 70% em peso dela. De acordo com certas concretizações, além do álcool, a composição

umectante também inclui água e, em algumas concretizações, a água constitui todo ou quase todo o restante da composição umectante além do álcool. De acordo com certas concretizações, o pH do componente líquido da pasta de biomassa varia de cerca de 4 a cerca de 7, a temperatura do componente líquido da pasta de biomassa varia de cerca de 20° C a cerca de 50° C ou de cerca de 20° C a cerca de 30° C, e cada etapa de lavagem dura de cerca de 10 minutos a cerca de 30 minutos ou de cerca de 15 minutos a cerca de 20 minutos.

De acordo com certas concretizações, o processo de desidratação compreende ainda separar mecanicamente ao menos parte da água do material de biomassa umedecido. Além disso, de acordo com certas concretizações, o processo de desidratação compreende ainda separar mecanicamente ao menos parte da água e ao menos parte do álcool do material de biomassa umedecido. Nas concretizações em que a composição umectante compreende álcool e água, o álcool pode ser separado do material de biomassa umedecido junto com a água como um azeótropo. De acordo com certas concretizações, isto é possível prensando-se o material de biomassa umedecido. De acordo com concretizações específicas, a pressão durante a prensagem varia de cera de 0,5 bar a cerca de 8 bares ou de cerca de 2 bares a cerca de 4 bares, e a duração da prensagem varia de cerca de 1 minuto a cerca de 25 minutos, de cerca de 10 minutos a cerca de 25 minutos ou de cerca de 15 minutos a cerca de 25 minutos. De acordo com certas concretizações, a etapa de prensagem é realizada com uma prensa de parafuso.

De acordo com uma concretização específica, o material de biomassa que contém polissacarídeos é submetido a uma única lavagem em álcool com a composição umectante seguida por uma única prensagem. Nesta concretização, ao utilizar o etanol, sua concentração na composição umectante é de ao menos 60% em peso da composição umectante, ao passo que, ao utilizar o isopropanol, sua concentração na composição umectante é de ao menos cerca de 40% em peso da composição umectante. No entanto, em concretizações com materiais de biomassa mais densos, tais como materiais residuais da beterraba após a extração do açúcar ou a polpa da batata após a produção do amido, é possível adotar maiores concentrações de álcool e tempos de lavagem em álcool mais longos. Nessas concretizações, a concentração de álcool varia de cerca de 60% a cerca de 80% em peso ou de cerca de 70% a cerca de 80% em peso da composição umectante, a lavagem dura de cerca de 30 minutos a cerca de 24 horas, de cerca de 30 minutos a cerca de 6 horas ou de cerca de 1 hora a cerca de 3 horas. De acordo com certa concretização, é possível obter um teor de matéria seca um pouco mais alto no

material de biomassa prensando-se por uma segunda vez o material de biomassa lavado e prensado.

De acordo com certas concretizações, a etapa de umedecer do processo de desidratação compreende lavar o material de biomassa com a composição umectante várias vezes, e a etapa de separar mecanicamente ao menos parte do componente líquido da pasta de biomassa compreende separar mecanicamente ao menos parte do componente líquido da pasta de biomassa após cada uma das várias lavagens.

De acordo com concretizações específicas, as várias lavagens somam cerca de 2 a cerca de 4 etapas consecutivas de lavar o material de biomassa com álcool e prensá-lo após cada lavagem. Nesta concretização, o álcool usado apresenta uma concentração de cerca de ao menos 70% em peso da composição umectante para evitar a perda de pectina, o álcool da composição umectante pode compreender isopropanol, etanol ou ambos, cada etapa de lavagem dura de cerca de 20 a cerca de 30 minutos para uma quantidade mínima de açúcar residual no material de biomassa, o pH do componente líquido da pasta de biomassa varia de cerca de 4 a cerca de 7, e a temperatura do componente líquido da pasta de biomassa varia de cerca de 20° C a cerca de 50° C ou de cerca de 20° C a cerca de 30° C. De acordo com esta concretização, a prensagem pode ser realizada uma ou várias vezes. Quando ocorrerem somente duas lavagens, duas ou três prensagens aumentam a quantidade de matéria seca no material de biomassa e diminuem o teor de açúcar residual no material de biomassa, mas, com mais etapas de lavagem, uma única etapa de prensagem pode ser adequada. De acordo com esta concretização, a prensagem do material de biomassa dura de cerca de 1 minuto a cerca de 25 minutos ou de 15 minutos a cerca de 25 minutos, e a pressão exercida varia de cerca de 0,5 bar a cerca de 8 bares ou de cerca de 2 bares a cerca de 4 bares.

De acordo com certa concretização, as várias lavagens são realizadas à contracorrente, seguidas por uma única prensagem ao fim. De acordo com esta concretização, o número de lavagens à contracorrente varia de cerca de 2 a cerca de 4, a concentração de álcool na primeira lavagem varia de cerca de 40% a cerca de 50% em peso da composição umectante ou de cerca de 45% a cerca de 50% em peso da composição umectante, de acordo com medição por cromatografia gasosa, e a concentração de álcool na composição umectante na última lavagem é de cerca de 80% em peso da composição umectante. De acordo com esta concretização, álcoois adequados incluem o isopropanol, o etanol ou uma combinação de ambos, cada etapa de lavagem dura de cerca de 10 minutos a cerca de 30 minutos ou de

cerca de 15 minutos a cerca de 20 minutos, o pH do componente líquido da pasta de biomassa varia de cerca de 4 a cerca de 7, e a temperatura do componente líquido da pasta de biomassa varia de cerca de 20° C a cerca de 50° C ou de cerca de 20° C a cerca de 30° C. De acordo com esta concretização, a etapa de prensagem é realizada em qualquer dispositivo de prensagem industrial e dura de cerca de 1 minuto a cerca de 25 minutos ou de cerca de 10 minutos a cerca de 25 minutos. De acordo com certa concretização, o dispositivo de prensagem pode ser do tipo com uma única prensa de parafuso que exerce contrapressão na faixa de cerca de 0,5 bar a cerca de 4 bares ou de cerca de 2 bares a cerca de 4 bares.

De acordo com certas concretizações, a etapa de separar mecanicamente ao menos parte da água do material de biomassa umedecido é realizada de modo que o material de biomassa desidratado compreenda matéria seca em uma quantidade de cerca de 35% a cerca de 60% ou de cerca de 45% a cerca de 60% em peso do material de biomassa desidratado. Ademais, de acordo com certas concretizações, o açúcar residual no material de biomassa desidratado varia de cerca de 3% a cerca de 30%, de cerca de 3% a cerca de 20% ou de cerca de 3% a cerca de 15% em peso do material de biomassa desidratado.

Quando a matéria seca se faz presente no material de biomassa desidratado em uma quantidade de ao menos cerca de 45%, de cerca de 45% a cerca de 60% ou de cerca de 45% a cerca de 55% em peso do material de biomassa desidratado, este se torna inflamável sem precisar de uma nova secagem. De acordo com certas concretizações da presente invenção, o processo para desidratar o material de biomassa compreende ainda queimar ao menos parte do material de biomassa desidratado para gerar calor, que é usado no processo de desidratação, tal como para aquecer a composição umectante ou, em certas concretizações, secar o material de biomassa desidratado, além de outras aplicações por aquecimento. De acordo com certas concretizações, o referido sistema de aquecimento pode ser complementado queimando-se outros materiais de biomassa, tais como resíduos de cana-de-açúcar ou madeira. Assim, de acordo com certa concretização da presente invenção, o processo de desidratação compreende ainda secar o material de biomassa com calor após a etapa de separar mecanicamente ao menos parte da água do material de biomassa umedecido a fim de formar um material de biomassa desidratado seco. Outrossim, o referido material de biomassa desidratado seco pode ser queimado para gerar calor, que pode ser utilizado no processo de desidratação. A secagem do material de biomassa desidratado diminui os custos para transportá-lo por longas distâncias. De acordo com outra concretização, o

calor produzido pelo material de biomassa desidratado pode ser usado em aplicações que não o processo de desidratação de materiais de biomassa a fim de diminuir a necessidade de outras fontes de produção de calor ou energia como o óleo, o gás natural e seus semelhantes.

De acordo com algumas concretizações da presente invenção, o material de biomassa desidratado é usado na produção de polissacarídeos. De acordo com uma concretização específica, um processo para extrair polissacarídeos de materiais de biomassa que contêm polissacarídeos e água compreende: umedecer o material de biomassa com uma composição umectante que contenha álcool a fim de formar uma pasta de biomassa que contém o material de biomassa umedecido e um componente líquido; separar mecanicamente ao menos parte do componente líquido da pasta de biomassa; separar mecanicamente ao menos parte da água do material de biomassa umedecido para formar um material de biomassa desidratado; e extrair ao menos parte dos polissacarídeos do material de biomassa desidratado. De acordo com certa concretização, as etapas de umedecer e separar mecanicamente são realizadas em um primeiro local, a etapa de extrair polissacarídeos é realizada em um segundo local separado do primeiro e o processo compreende ainda transportar ao menos parte do material de biomassa desidratado seco do primeiro ao segundo local. O material de biomassa desidratado resultante pode ser transportado por longas distâncias a preços mais econômicos do que o material de biomassa desidratado por meios convencionais.

De acordo com outra concretização, o processo de extração de polissacarídeos compreende ainda secar o material de biomassa com calor após a etapa de separar mecanicamente ao menos parte da água do material de biomassa umedecido a fim de formar um material de biomassa desidratado seco. Com isso, diminuem-se ainda mais os custos para transportar o material de biomassa desidratado seco.

Ademais, os polissacarídeos resultantes da extração de acordo com tais concretizações da presente invenção são caracterizados pela qualidade idêntica ou semelhante à dos polissacarídeos obtidos dos mesmos materiais iniciais, mas sem submetê-los ao processo descrito pelas concretizações da presente invenção.

Além disso, há diversos usos eficientes para o material de biomassa que contém polissacarídeos lavado com álcool e prensado de acordo com as concretizações da presente invenção. As referidas concretizações incluem o uso do material de biomassa que contém polissacarídeos lavado com álcool e prensado em

produtos alimentícios e não-alimentícios. Conforme usado no presente documento, o termo "produtos alimentícios" inclui alimentos sólidos, líquidos, semissólidos, gelatinosos e de baixa viscosidade, bem como bebidas. Certas concretizações da presente invenção incluem um método para preparar alimentos que compreende acrescentar um material de biomassa que contém polissacarídeos lavado com álcool e prensado a um material de base alimentícia. Materiais de base alimentícia adequados incluem materiais comestíveis, incluindo, entre outros, água, laticínios, confeitos, sucos de fruta, sucos de vegetal, molhos, xaropes, produtos de padaria e seus semelhantes.

O menor custo para desidratar materiais de biomassa de acordo com as concretizações da presente invenção permite que um material de biomassa desidratado mais econômico seja usado em certas aplicações de baixo custo como aplicações de controle de alcalinidade. Uma aplicação deste tipo envolve o uso do material de biomassa que contém polissacarídeos lavado com álcool e prensado em fazendas de animais a fim de neutralizar a amônia, ao passo que outra aplicação envolve seu uso para controlar o pH da pele de animais ou seres humanos. Em fazendas de aves, tal aplicação pode diminuir ou eliminar queimaduras no jarrete. Assim, uma concretização da presente invenção refere-se a um método para controlar o pH da pele de animais ou seres humanos que compreende expor a pele a uma composição que compreende um material de biomassa que contém polissacarídeos lavado com álcool e prensado. Outra concretização refere-se a um método para controlar a amônia transportada pelo ar em fazendas de animais que compreende expor os dejetos excretados por animais na fazenda a uma composição que compreende o material de biomassa que contém polissacarídeos lavado com álcool e prensado.

De acordo com concretizações da presente invenção, o material de biomassa que contém polissacarídeos lavado com álcool e prensado pode ser usado úmido ou seco nas aplicações descritas acima. De acordo com certas concretizações, o material que contém polissacarídeos lavado com álcool e prensado pode ser triturado e, em concretizações específicas, triturado à consistência da farinha.

Voltando-nos agora às figuras 1 e 2, elas ilustram processos de desidratação com lavagem em álcool à contracorrente em quatro etapas de acordo com certas concretizações da presente invenção. Os processos ilustrados nas figuras 1 e 2 são idênticos, salvo pela utilização de álcoois diferentes. No processo da figura 1, utiliza-se o isopropanol e, no processo da figura 2, utiliza-se o etanol. Por essa

razão, os números de referência são iguais em ambas as figuras e descreveremos o processo abaixo só uma vez com referência às figuras 1 e 2. Ambas essas figuras também ilustram um equilíbrio de massa descrito em mais detalhes abaixo na descrição dos exemplos de certas concretizações da invenção.

Ambas as figuras 1 e 2 ilustram um processo de desidratação esquemático 10 que começa com cascas de frutas cítricas 12 conduzidas a uma primeira lavagem 14 que contém álcool. O efluente 16 da primeira lavagem 14 é descarregado pelo sistema e as cascas de frutas cítricas da primeira lavagem 18 são conduzidas à segunda lavagem 20, que também contém álcool. O efluente 22 da segunda lavagem é alimentado de volta à primeira lavagem 14 à contracorrente. As cascas de frutas cítricas da segunda lavagem 24 são conduzidas à terceira lavagem 26, que contém álcool, e o efluente 28 da terceira lavagem 26 é alimentado à contracorrente à segunda lavagem 20. As cascas de frutas cítricas 30 da segunda lavagem 26 são conduzidas à quarta lavagem 32, que contém álcool. O efluente 34 da quarta lavagem 32 é alimentado à terceira lavagem 26. As cascas de frutas cítricas 36 da quarta lavagem 32 são conduzidas a uma estação de prensagem 38, e o efluente 40 da estação de prensagem 38 também é alimentado à contracorrente à terceira lavagem 26. O álcool 42 é acrescentado ao sistema através da quarta lavagem 32. A estação de prensagem 38 descarrega as cascas de frutas cítricas desidratadas 44.

EXEMPLOS

A presente invenção é adicionalmente ilustrada pelos exemplos a seguir, que não devem ser interpretados de modo a impor limites ao âmbito da presente invenção. Em vez disso, fica evidente que há margem para várias outras concretizações, modificações e seus equivalentes, que, após a leitura desta descrição, transparecerão aos versados na técnica, sem divergir do âmbito das reivindicações anexas. Salvo especificação em contrário, as porcentagens são dadas em peso.

Procedimentos de teste

Os procedimentos de teste adotados para avaliar amostras de concretizações da presente invenção de acordo com os exemplos foram os seguintes:

Determinação do grau de esterificação (GE) e do grau de ácido galacturônico (AG) em pectinas não-amidadas

Dispositivos:

1. Balança analítica
2. Béquer de vidro, 250 ml, 5 unidades
3. Recipiente de medição, 100 ml
4. Bomba de vácuo

5. Frasco de sucção

6. Cadinho de filtragem de vidro nº 1 (funil de Büchner e papel de filtro)

7. Cronômetro

8. Tubo de ensaio

9. Câmara de secagem a 105° C

10. Dessecador

11. Agitador magnético e magnetos

12. Bureta (10 ml, precisão de ± 0,05 ml)

13. Pipetas (20 ml: 2 unidades, 10 ml: 1 unidade)

14. Medidor de pH/bureta automática ou fenolftaleína

Substâncias químicas:

1. Água sem dióxido de carbono (água desionizada)

2. Isopropanol (IPA), 60% e 100%

3. Cloridrato (HCl), 0,5 N e 37% de filme

4. Hidróxido de sódio (NaOH), 0,1 N (corrigido para quatro decimais, por exemplo 0,1002), 0,5 N

5. Nitrato de prata ($AgNO_3$), 0,1 N

6. Ácido nítrico (HNO_3), 3 N

7. Indicador, fenolftaleína, 0,1%

Procedimento – Determinação da % de GE e da % de AG

(Álcool ácido: 100 ml de IPA a 60% + 5 ml de filme de HCl a 37%):

1. Pesar 2,0000 g de pectina em um béquer de vidro de 250 ml.

2. Acrescentar 100 ml de álcool ácido e agitar no agitador magnético por 10 min.

3. Filtrar através de um cadinho de filtragem de vidro seco e pesado.

4. Enxaguar o béquer por completo com 6 x 15 ml de álcool ácido.

5. Lavar com IPA a 60% até que o filtrado fique livre de cloreto* (cerca de 500 ml).

6. Lavar com 20 ml de IPA a 100%.

7. Secar a amostra por 2 horas e meia a 105° C.

8. Pesar o cadinho após secagem e resfriamento no dessecador.

9. Pesar exatamente 0,4000 g da amostra em um béquer de vidro de 250 ml.

10. Pesar duas amostras a fim de tirar uma determinação dupla. O desvio entre as determinações duplas deve ser de, no máximo, 1,5% absoluto. Se o desvio ultrapassar deste valor, deve-se repetir o teste.

11. Umedecer a pectina com cerca de 2 ml de IPA a 100% e acrescentar cerca de 100 ml de água desionizada, sem dióxido de carbono, durante agitação no agitador magnético.

*(Teste do cloreto: transferir cerca de 10 ml do filtrado a um tubo de ensaio, acrescentar cerca de 3 ml de HNO_3 a 3 N e acrescentar algumas gotas de $AgNO_3$. O filtrado é classificado como sem cloreto se a solução for clara; do contrário, há uma precipitação de cloreto de prata.)

A amostra agora está pronta para a titulação, seja por meio de um indicador ou por meio de um medidor de pH/bureta automática.

Procedimento – Determinação somente da % de GE

(Álcool ácido: 100 ml de IPA a 60% + 5 ml de filme de HCl a 37%):

1. Pesar 2,00 g de pectina em um béquer de vidro de 250 ml.

2. Acrescentar 100 ml de álcool ácido e agitar no agitador magnético por 10 min.

3. Filtrar através de um funil de Büchner com papel de filtro.

4. Enxaguar o béquer com 90 ml de álcool ácido.

5. Lavar com 1.000 ml de IPA a 60%.

6. Lavar com cerca de 30 ml de IPA a 100%.

7. Secar a amostra por cerca de 15 min no funil de Büchner com sucção a vácuo.

8. Pesar cerca de 0,40 g da amostra em um béquer de vidro de 250 ml.

9. Pesar duas amostras para tirar uma determinação dupla. O desvio entre as determinações duplas deve ser de, no máximo, 1,5% absoluto. Se o desvio ultrapassar deste valor, deve-se repetir o teste.

10. Umedecer a pectina com cerca de 2 ml de IPA a 100% e acrescentar cerca de 100 ml de água desionizada durante agitação no agitador magnético.

A amostra agora está pronta para a titulação, seja por meio de um indicador ou por meio de um medidor de pH/bureta automática.

Observação: É importantíssimo que as amostras com % de GE inferior a 10% sejam tituladas bem lentamente, já que só dissolverão lentamente durante a titulação.

Titulação usando-se um indicador:

1. Acrescentar 5 gotas de indicador de fenolftaleína e titulado com NaOH a 0,1 N até a cor mudar (registrar como título V_1).

2. Acrescentar 20.000 ml de NaOH a 0,5 N durante agitação. Deixar descansar por exatos 15 minutos. Depois disso, cobrir a amostra com papel metalizado.

3. Acrescentar 20.000 ml de HCl a 0,5 N durante agitação e agitar até que a cor desapareça.

4. Acrescentar 3 gotas de fenolftaleína e titulado com NaOH a 0,1 N até a cor mudar (registrar como título V_2).

Ensaio cego (realização da determinação dupla):

• Acrescentar 5 gotas de fenolftaleína a 100 ml de água desionizada ou sem dióxido de carbono (mesmo tipo usado para a amostra) e titulado em um béquer de vidro de 250 ml com NaOH a 0,1 N até que a cor mude (1 a 2 gotas).

• Acrescentar 20,00 ml de NaOH a 0,5 N e deixar a amostra descansar por exatos 15 minutos. Depois disso, revestir a amostra com papel metalizado.

• Acrescentar 20,00 ml de HCl a 0,5 N e 3 gotas de fenolftaleína e titulado até que a cor mude com NaOH a 0,1 N (registrar como B1). A quantidade máxima permitida para a titulação é de 1 ml de NaOH a 0,1 N. Em caso de titulação com mais de 1 ml, o HCl a 0,5 N deve ser diluído em uma pequena quantidade de água desionizada. Se a amostra apresentar mudança de cor com a adição de NCl a 0,5 N, o NaOH a 0,5 N deve ser diluído em uma pequena quantidade de água sem dióxido de carbono. A diluição máxima permitida em água é tal que as soluções fiquem entre 0,52 N e 0,48 N.

Titulação usando-se um medidor de pH/bureta automática:

Ao usar uma bureta automática do tipo ABU 80, as configurações a seguir se aplicam:

Amostra com	% de GE <10	Ensaio cego
Banda proporcional	0,5	5
Segundos de atraso	50	5
Velocidade (V_1)	10	5

Velocidade (V_2) 15 5

1. Titular com NaOH a 0,1 N a um pH de 8,5 (registrar resultado como título V_1).

2. Acrescentar 20,00 ml de NaOH a 0,5 N durante agitação e deixar a amostra descansar sem agitação por exatos 15 minutos. Depois disso, revestir a amostra com papel metalizado.

3. Acrescentar 20,00 ml de HCl a 0,5 N durante agitação e agitar até que o pH se torne constante.

4. Em seguida, titular com NaOH a 0,1 N a um pH de 8,5 (registrar resultado como título V2).

Ensaio cego (realização da determinação dupla):

1. Titular 100 ml de água desionizada ou sem dióxido de carbono (mesmo tipo usado na amostra) a um pH de 8,5 com NaOH a 0,1 N (1 a 2 gotas).

2. Acrescentar 20,00 ml de NaOH a 0,5 N durante agitação e deixar a amostra de ensaio cego descansar sem agitação por exatos 15 minutos. Depois disso, revestir a amostra com papel metalizado.

3. Acrescentar 20,00 ml de HCl a 0,5 N durante agitação e agitar até que o pH se torne constante.

4. Titular a um pH de 8,5 com NaOH a 0,1 N (registrar resultado como título B1). A quantidade máxima permitida para a titulação é de 1 ml de NaOH a 0,1 N. Em caso de titulação com mais de 1 ml, o HCl a 0,5 N deve ser diluído em uma pequena quantidade de água desionizada. Se o pH não cair abaixo de 8,5 com a adição de NCl a 0,5 N, o NaOH a 0,5 N deve ser diluído em uma pequena quantidade de água sem dióxido de carbono. A diluição máxima permitida em água é tal que as diluições fiquem entre 0,52 N e 0,48 N.

Cálculo:

- $V_t = V_1 + (V_2 - B_1)$
- % de GE (Grau de Esterificação) = $\{(V_2 - B_1) \times 100\} / V_t$
- % DFA (Grau de Ácidos Livres) = 100 – % de GE
- % de AG* (Grau de Ácidos Galacturônicos) = $(194,1 \times V_t \times N \times 100) / 400$

*À base livre de cinzas e de umidade

194,1: Peso molecular do ácido galacturônico

N: normalidade corrigida para NaOH a 0,1 N usada para a titulação (por exemplo, 0,1002 N)

400: peso em mg da amostra lavada e secada para a titulação

% de pectina pura = {(quantidade de pectina ácida, lavada e seca) x 100} / (quantidade pesada de pectina)

Determinação do açúcar residual nas cascas

Dispositivos

1. Béquer de vidro, 400 ml
2. Balança (precisão de 0,2 g)
3. Agitador magnético
4. Magneto
5. Filtros de papel (ásperos), por exemplo, tipo AGF 614
6. Câmara de secagem de 65° C a 70° C
7. Funil de Büchner
8. Bomba de vácuo

Soluções

1. Isopropanol a 50%

Procedimento

1. Pesar cerca de 3 g de cascas secas em um béquer de vidro.
2. Acrescentar 100 ml de isopropanol a 50%.
3. Agitar por 4 horas no agitador magnético e filtrar.
4. Lavar o filtrado com 250 ml de isopropanol a 50%.
5. Dispor o filtro e o filtrado na câmara seca de 65° C a 70° C durante a noite e determinar o peso do filtrado.

Cálculo do açúcar residual nas cascas:

(Peso das cascas secas – peso das cascas lavadas e secas) x 100 / peso das cascas secas

Determinação do peso molecular, da viscosidade intrínseca e da distribuição do peso molecular na pectina derivada da laranja, da lima e do limão

Dividimos as moléculas de acordo com seu tamanho pela cromatografia por permeação em gel, Cromatografia por Exclusão de Tamanho. O efluente da coluna de cromatografia passa por três detectores, detector de Índice Refrativo (RI), detector de Dispersão de Luz Laser em Ângulo Reto (RALLS) e detector de viscosidade (DP). O *software* Viscotek converte os sinais dos detectores em peso molecular e viscosidade intrínseca e calcula as médias ponderadas da população inteira.

Princípio

As análises são realizadas por SEC (Cromatografia por

Exclusão de Tamanho). O princípio da SEC é que as moléculas são divididas com base no tamanho; as moléculas maiores eludem primeiro, depois as menores e depois os sais.

Equipamentos de análise e condições

Instrumento Viscotek Tri-Sec

Bomba GPC VE 1121, Viscotek

Desgaseificador

Amostrador automático AS3500 com módulo de preparação de amostras, Thermo Separation Products

Forno de coluna para 3 colunas, STH 585 (40° C)

3 colunas TSK GMPWXL da Supelco e uma pré-coluna

Detector RALLS (detector de dispersão de luz laser em ângulo reto) LD 600

Detector Duplo: detector RI (detector de índice refrativo) e detector de viscosímetro, módulo 250

Gerenciador de dados, unidade de aquisição

Computador, *software* Tri-Sec

Solvente: Tampão de acetato de lítio a 0,3 M com pH de 4,8

Fluxo: 1,0 ml/min

Concentração de pectina: cerca de 1 mg/ml

Temperatura: 40° C

Volume de injeção: *loop* completo de 100 µl

O tempo de análise de uma operação é de 50 minutos. As amostras são testadas realizando-se duas operações e comparando-as. Se houver um desvio superior a 10% (% de STDV) entre os resultados em M_w, duas novas operações são realizadas.

Preparação manual de amostras:

Amostras que contêm material não-solúvel devem ser manualmente dissolvidas e filtradas (filtro de 0,45 µm) antes da injeção.

1. Pesamos uma amostra de 40,0 mg em um frasco de tampa azul de 100 ml.

2. Acrescentamos um magneto e 100 ml de etanol.

3. Dispomos a amostra em um agitador magnético incluindo banho-maria a 75° C ou em um aquecedor de bloco.

4. Durante agitação de leve, acrescentamos 40 ml de solvente.

5. Tampamos o frasco e agitamos a amostra de leve a 75° C

por 30 min.

6. Esfriamos a amostra em banho-maria a cerca de 20° C até que chegue à temperatura ambiente.

Preparação de amostras usando-se o amostrador automático AS3500:

Pesamos cerca de 1,5 mg de pectina em uma ampola do amostrador automático. Levamos esta ao suporte do amostrador automático. Utilizamos o padrão 4 do amostrador automático AS3500. As unidades a seguir são adotadas no amostrador automático:

Ciclos de diluição: 3

Aquecedor: LIGADO Temp.: 70° C

1- Carregar 20 µl do solvente S-1 (S-1 = etanol a 96%).

5- Acrescentar 10 µl à amostra.

11 - Carregar 1.500 µl do solvente S-2 (S-2 = tampão de acetato de lítio a 0,3 M).

15 - Acrescentar 1.300 µl à amostra (solução de pectina a 0,1% – 1 mg/ml).

16 - Misturar por 9,9 minutos.

18 - Misturar por 9,9 minutos.

19 – Esperar por 5,0 min.

Permitir sobreposição: SIM (começa a preparação da próxima amostra antes do término da análise da amostra atual)

O tempo de operação do amostrador automático é definido em 50 min ou mais. A injeção de *loop* completo de 100 ml é utilizada. Quando o amostrador automático for usado, a amostra é filtrada automaticamente por um filtro em linha de 0,5 mm disposto em seguida ao ciclo do amostrador automático. Como amostra de controle, utilizar dextrano com peso molecular de 70.000 dáltons a uma concentração de cerca de 3,0 mg/ml e uma amostra de pectina com M_w conhecido. Além do detector RI, a recuperação deve ser controlada com uma solução de pectina de concentração conhecida. Para o controle diário, utilizar o dextrano como padrão. Para o controle semanal, utilizar a amostra de pectina. Para o controle mensal da recuperação, utilizar a solução de pectina. O dextrano T70 (M_w de 70.000) e o pululano (M_w de 212.000) são usados para calibração. A calibração é realizada somente por um supervisor Viscotek.

A fim de registrar os dados do instrumento, manter um livro de registro com dados sobre a purgação, o fluxo, a pressão da bomba, a temperatura do

forno, os sinais dos detectores, o equilíbrio de ponte e a recuperação.

Preparação de 1 l de eluente

30.603 g de acetato de lítio dihidratado, M= 102,01

17.157 ml (18,02 g) de ácido acético a 100%

Até 1 l de água Milli-Q

0,25 g de azida de sódio para conservação

Ultra-filtragem de 0,2 µl pós-dissolução

Todas as substâncias químicas devem ser de grau analítico.

Critério de aprovação

Para testar uma amostra, sempre realizar a determinação dupla e comparar os resultados. Se houver um desvio superior a 10% (% de STDV) entre os resultados em M_w, realizar uma nova determinação dupla. Para os padrões da pectina, o critério de aprovação é de 10% (% de STDV) no resultado em M_w. Para o dextrano de 70.000 dáltons, o critério de aprovação é de 5% de desvio do peso molecular padrão no resultado em M_w.

Determinação da sensibilidade ao cálcio

Princípio

Dissolvemos uma quantidade fixa de pectina em água quente e ajustamos o pH da solução em 3,60 usando tampão de acetato a 3,0 M. A adição subsequente de 272 ppm de cálcio aumenta a viscosidade. A sensibilidade ao cálcio, CS-99-2, é definida como a viscosidade (em centipoises) desta solução após 19 horas a 5° C.

Dispositivos

1. Fracos de viscosidade, 48 mm de diâmetro interno, 110 mm de altura

2. Agitador magnético

3. Barras de agitação magnética triangulares: 40 mm de comprimento, 6 mm de largura

4. Banho-maria (75° C) com agitador magnético ou termostato de bloco de agitação adequado

5. Papel metalizado ou outro material de revestimento resistente ao calor, por exemplo, vidros de relógio

6. Pipetas volumétricas, 5 e 20 ml (ou dispensadores adequados)

7. Frascos volumétricos: 2.000 ml (ou 5.000 ml)

8. Medidor de pH com elétrodo de combinação

9. Escala laboratorial

10. Capela de exaustão

11. Viscosímetro Brookfield LVT *sem loop* protetor

Substâncias químicas

- Isopropanol (2-propanol), 100%
- Cloreto de cálcio dihidratado ($CaCl_2$, $2H_2O$)
- Acetato de sódio trihidratado ($C_2H_3NaO_2$, $3\ H_2O$)
- Ácido acético ($C_2H_4O_2$), >99%
- Água submetida à troca iônica

Reagentes

- Tampão de acetato de sódio a 3,0 M, pH de 3,60 (2.000 ml)

Dissolvemos 81,64 g de acetato de sódio trihidratado em cerca de 1.200 ml de água submetida à troca iônica em um béquer volumétrico. Transferimos esta solução quantitativamente a um frasco de medição volumétrico de 2.000 ml.

Em uma capela de exaustão, acrescentamos 309 ml de ácido acético. Misturamos os conteúdos e acrescentamos água submetida à troca iônica até 2.000 ml. O pH da solução deve ser de 3,60 ± 0,05 e deve ser verificado antes do uso.

- Tampão de acetato de sódio a 1 M, pH de 3,60 (5.000 ml)

Dissolvemos 204,00 g de acetato de sódio trihidratado em cerca de 1.200 ml de água submetida à troca iônica em um béquer volumétrico. Transferimos esta solução quantitativamente a um frasco de medição volumétrico de 5.000 ml.

Em uma capela de exaustão, acrescentamos 772 ml de ácido acético. Misturamos os conteúdos e acrescentamos água submetida à troca iônica até 5.000 ml. O pH da solução deve ser de 3,60 ± 0,05 e deve ser verificado antes do uso.

- Solução de cloreto de cálcio

Pesamos 32,0 g de cloreto de cálcio dihidratado em um prato de pesagem ou béquer volumétrico e transferimos quantitativamente a um frasco de medição volumétrico de 1.000 ml. Acrescentamos cerca de 200 ml de água submetida à troca iônica, misturamos o conteúdo e acrescentamos água submetida à troca iônica até 1.000 ml.

Procedimento

1. Pesar a pectina em um frasco de viscosidade; para a pectina não-padronizada: 0,64 g (isto é, 0,4%); para a pectina padronizada: 0,80 g (isto é, 0,5%).

2. Acrescentar 5,0 ml de isopropanol.

3. Agitar a amostra em um agitador magnético enquanto acrescentam-se 130 ml de H_2O em ebulição (>85° C). É importante que o frasco de viscosidade seja coberto (com papel metalizado, por exemplo) durante todas as etapas de agitação, isto é, de 3 a 5.

4. Acrescentar 20 ml de tampão de acetato de sódio a 3,0 M com pH de 3,60 dentro de 1 min após a adição de água (etapa 3).

5. Dentro de 1 min após a etapa 4, dispor a amostra em banho-maria a 75° com agitação magnética continuada por 10 ± 2 min.

6. Se a amostra contiver caroços visíveis, ela deve ser descartada e o procedimento de dissolução repetido por completo.

7. Agitar a amostra com vórtice de cerca de 2 cm. Acrescentar com rapidez (dentro de 2 segundos) 5 ml de solução de cloreto de cálcio à amostra e misturar por cerca de 10 segundos.

IMPORTANTE

Se o vórtice desaparecer enquanto o cálcio é acrescentado e/ou a gelificação local ou bolhas de ar aprisionadas forem observadas, a amostra deve ser marcada como pré-gelificada em decorrência da análise. Notavelmente, se deixarmos a amostra descansar visando o desaparecimento espontâneo das bolhas e procedermos como com amostras "normais", o resultado obtido será muito baixo. Nestes casos, a análise deve ser realizada usando-se uma concentração menor de pectina.

1. Remover o magneto a fim de não diminuir a viscosidade antes de sua medição e cobrir o frasco com papel metalizado, por exemplo.

2. Dentro de 5 minutos após a etapa 7, dispor a amostra em banho-maria a 5° C por 19 ± 3 horas. Garantir que a altura do banho-maria seja igual à altura da superfície da amostra.

3. Se bolhas de ar se formarem na superfície da amostra, removê-las com delicadeza antes das medições de viscosidade usando-se um viscosímetro Brookfield LVT sem seu *loop* protetor. Medir a viscosidade da amostra a 5° C usando-se o fuso nº 2 e uma velocidade de fuso de 60 rpm. Anotar a indicação do viscosímetro após 1 min.

4. Se a indicação for abaixo de 10, mudar para o fuso nº 1 e medir novamente a 60 rpm após 1 min.

5. Se a indicação for acima de 100, dispor a amostra em banho-maria a 5° por 19 ± 3 horas e medir novamente a viscosidade em 1 minuto

usando-se o fuso nº 3 a 60 rpm.

6. Calcular a viscosidade em centipoises multiplicando-se a indicação do viscosímetro pelo fator referente ao fuso adequado. O valor de CS é igual à viscosidade calculada.

Determinação do isopropanol em composições umectantes

Princípio

Analisamos as amostras por cromatografia gasosa. Acrescentamos as amostras individuais a uma solução de *tert*-butanol.

Dispositivos

- Balança analítica
- Pipeta automática
- Pipetas
- Frascos de medição de 50 e 100 ml

Substâncias químicas

- Álcool isopropílico, grau analítico
- *Tert*-butanol, grau analítico
- Água desionizada

Procedimento

1. Pesar cerca de 5,0000 g de composição umectante em um frasco de medição de 100 ml com cerca de 20 ml de água desionizada e pesar os conteúdos com quatro decimais.

2. Encher o frasco com água desionizada até a marca.

3. Transferir 5 ml a um frasco de medição de 50 ml com 10 ml de tert-butanol a 2% (p/v).

4. Encher o frasco com água desionizada até a marca.

5. Transferir amostras a ampolas e injetar três vezes por ampola.

6. Perfazer amostras padrão que contenham isopropanol a 0,1%, 0,2%, 0,3% e 0,4% (p/v) e tert-butanol a 0,4%.

Procedimento para tratar cascas dos exemplos

Nos exemplos a seguir, processamos frutas em experimentos em escala laboratorial, em experimentos em escala de planta piloto com lavagem e prensagem consecutivas e em experimentos em escala de planta piloto com lavagem e prensagem à contracorrente. Além disso, extraímos a pectina em experimentos em escala laboratorial e em experimentos em escala de planta piloto. Tais procedimentos foram realizados conforme descrito abaixo:

Tratamento de cascas em escala laboratorial

Dispositivos

1. Descascador de batatas
2. Béqueres de vidro – 1.000 ml, 2.000 ml
3. Centrífuga portátil
4. Medidor de pH
5. Analisador de textura TA-XT2, Stable Micro Systems
6. Câmaras de carga – 25 kg, 50 kg
7. Câmara de prensagem 60 ilustrada nas figuras 3 e 4. A câmara de prensagem 60 compreende um pedestal 62, uma placa de peneira 64 disposta no pedestal, um cilindro 66, para se engatar ao pedestal e reter as cascas, e um êmbolo 68 para prensar as cascas dentro do cilindro 66 contra a placa de peneira 64. O pedestal 62 compreende uma base 70 e um tubo cilíndrico oco 72 que se estende sobre a base 70 com um primeiro compartimento 74 para receber o líquido extraído pela prensagem das cascas. A placa de peneira 64 possui orifícios de 1 mm que o líquido prensado atravessa para, então, repousar sobre um ombro (não-ilustrado) dentro do primeiro compartimento 74 do tubo 72 próximo ao topo 76 do tubo 72. O cilindro de retenção de cascas 66 possui um segundo compartimento 78 para receber as cascas, e o êmbolo 68 possui um diâmetro de 28 mm e penetra no cilindro de retenção de cascas 66 através de uma abertura superior 80 formada nele. A câmara de prensagem é instalada como um todo em um analisador de textura TA-XT2 82 (item 5 desta lista) para prensar as cascas.

Materiais

1. Limões e laranjas frescos comprados no supermercado local
2. Água desmineralizada
3. Etanol a 96%
4. Isopropanol a 100%
5. Ácido nítrico a 10%

Procedimento

1. Descascamos o epicardo da fruta.
2. Extraímos o suco da fruta.
3. Cortamos a fruta de cujo suco extraímos em cubinhos de cerca de 5 mm.
4. Lavamos e prensamos os cubinhos de fruta cortados.
5. Secamos os cubinhos de fruta prensados durante a noite a cerca de 68° C.

Em uma câmara de carga de 25 kg, adotamos uma pressão de cerca de 4 bares e, em uma câmara de carga de 50 kg, adotamos uma pressão de cerca de 8 bares.

Tratamento de cascas em escala de planta piloto – Lavagem e prensagem consecutivas

Equipamentos

- Recipientes plásticos de 100 litros
- Escala de planta piloto
- Agitador RW 44, IKA Werke, Alemanha
- Prensa de parafuso P-4, Vincent, EUA
- Dispositivo de medição de densidade
- Vaso de extração de 25 litros

Materiais

- Casca de laranja cujo suco foi extraído obtida da Futura, Grøntorvet, Dinamarca
- Água desmineralizada
- Isopropanol a 80%
- Ácido nítrico concentrado
- Resina de troca iônica Lewatit® S-1468, LANXESS, Leverkusen, Alemanha
- Auxiliar filtrante, terra diatomácea

Lavagem e prensagem da casca

1. Quando de seu recebimento, imergimos a casca de laranja cujo suco foi extraído em IPA a 80% e agitamos por 30 minutos.

2. Prensamos a casca lavada em uma prensa de parafuso Vincent a contrapressão de 4 bares.

3. Cobrimos a casca prensada com IPA a 80% e a lavamos em IPA a 80% por mais 30 minutos.

4. Prensamos a casca lavada em prensas de parafuso Vincent a contrapressão de 4 bares.

5. Continuamos o ciclo de lavagem e prensagem até que a matéria seca da casca prensada se tornasse constante.

6. Em algumas operações, secamos a casca prensada e realizamos um processo de extração de pectina padrão:

- 18 litros de água desmineralizada
- 80 ml de ácido nítrico

• Extração por 7 horas a 70° C

• Troca iônica com 50 ml de resina de troca iônica por 30 minutos durante agitação

• Precipitação com três volumes de IPA a 80%

Tratamento de cascas em escala de planta piloto – contracorrente

Realizamos esta planta piloto de acordo com o diagrama esquemático da figura 2.

Equipamentos

• Recipientes plásticos de 100 litros

• Extratora de suco Otto 1800, Centenario, Brasil

• Escala de planta piloto

• Agitador RW 44, IKA Werke, Alemanha

• Prensa de parafuso P-4, Vincent Corporation, EUA

• Cortador REX, 30 litros, Kilia, Alemanha

• Dispositivo de medição de densidade

• Vaso de extração de 25 litros

• Funil de Büchner

Materiais

• Laranjas frescas obtidas da Futura, Grøntorvet, Dinamarca

• Água desmineralizada

• Etanol a 96%, WWR International ApS, Dinamarca

• Ácido nítrico concentrado

• Resina de troca iônica Lewatit® S-1468, LANXESS, Leverkusen, Alemanha

• Auxiliar filtrante, terra diatomácea, Celite 545

Lavagem e prensagem das cascas

7. Extraímos o suco das laranjas frescas na extratora de suco.

8. Cortamos cerca de 20 kg de cascas no cortador com um tamanho de partículas de cerca de 10 mm e os imergimos em etanol a 80% por cerca de 20 minutos com agitação leve.

9. Drenamos o álcool das cascas.

10. Lavamos as cascas drenadas e cortadas em etanol por 20 minutos durante agitação, fosse etanol a 80% fresco ou o etanol das etapas de lavagem anteriores, e as drenamos em uma peneira.

11. Após cinco etapas de lavagem à contracorrente, prensamos

o último lote de cascas lavadas em uma prensa de parafuso Vincent a contrapressão de 4 bares.

12. Em algumas operações, secamos a casca prensada e realizamos um processo de extração de pectina padrão:

- 18 litros de água desmineralizada
- 80 ml de ácido nítrico
- Extração por 7 horas a 70° C
- Troca iônica com 50 ml de resina de troca iônica por 30 minutos durante agitação
- Precipitação com três volumes de IPA a 80%

Extração da pectina em escala laboratorial

Dispositivos

1. Béquer de vidro – 2.000 ml
2. Funil de Büchner
3. Agitador com agitador de hélice, Eurostar digital, IKA Werke
4. Tecido de *nylon*

Substâncias químicas

1. Água desmineralizada
2. Ácido nítrico a 62%
3. Terra diatomácea
4. Resina de troca iônica, Amberlite SRIL, produzida pela Rohm&Haas
5. Isopropanol a 100%
6. Isopropanol a 60%

Procedimento

1. Aquecemos cerca de 900 ml de água desmineralizada a 70° C em um béquer de vidro munido de um agitador e controle de temperatura.

2. Acrescentamos cerca de 20 g de cascas secas à água e ajustamos o pH em 1,7 a 1,8 pela adição de ácido nítrico a 62%.

3. Realizamos a extração a 70° C por 5 minutos durante agitação.

4. Após a extração, filtramos o conteúdo do vaso em um funil de Büchner usando, como auxiliar filtrante, terra diatomácea previamente enxaguada com uma mistura de 10 ml de ácido nítrico a 62% e 500 ml de água desmineralizada.

5. Submetemos o extrato filtrado à troca iônica durante agitação pela adição de cerca de 50 ml de resina (Amberlite SRIL, produzida pela

Rohm&Haas) por litro de extrato filtrado. Realizamos a troca iônica por 20 minutos durante agitação.

6. Filtramos o filtrado submetido à troca iônica em um funil de Büchner munido de um tecido.

7. Precipitamos o filtrado submetido à troca iônica filtrado acrescentando-o a três partes de isopropanol a 100% durante leve agitação.

8. Coletamos o precipitado em tecido de *nylon* e espremos com as mãos para remover o máximo de isopropanol possível.

9. Lavamos o precipitado espremido com as mãos uma vez em isopropanol a 60% e, então, secamos a 68° C em uma câmara de secagem à pressão atmosférica.

10. Após a secagem, trituramos a pectina.

Extração da pectina em escala de planta piloto

1. Misturamos 600 g de cascas secas, 18 litros de água submetida à troca iônica e 80 ml de ácido nítrico a 62% em um vaso de extração de 18 litros e extraímos por 7 horas a 70° C com agitação.

2. Filtramos a mistura em um funil de Büchner com terra diatomácea.

3. Submetemos o filtrado à troca iônica com 50 ml de resina de troca iônica por litro do filtrado a 45° C por 30 minutos.

4. Drenamos a resina de troca iônica no tecido de *nylon*.

5. Precipitamos o filtrado submetido à troca iônica em três volumes de álcool isopropílico a 80%.

6. Lavamos o precipitado uma vez com álcool isopropílico a 60% e secamos a 65° C por 24 horas.

Análises de amostras dos exemplos

Os exemplos de 1 a 10 tratam de experimentos laboratoriais, ao passo que os exemplos de 11 a 14 tratam de experimentos em planta piloto e os exemplos de 15 a 18 tratam de experimentos em planta piloto com pectina e resíduos de carragenina.

Exemplo 1: Efeitos da concentração de álcool

No primeiro conjunto de experimentos, medimos a matéria seca nas cascas, o rendimento de pectina, a concentração de açúcar residual na casca, o GE e o peso molecular (M_w) da pectina após uma única lavagem e única prensagem em condições diferentes, cujos dados são apresentados na tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Matéria seca, concentração de açúcar, rendimento de

pectina, GE e peso molecular de cascas lavadas e prensadas

Nº da amostra	Composição umectante	Nº de lavagens	Tempo de lavagem min	Nº de prensagens	Matéria seca na casca prensada %	Açúcar residual na casca %	Rendimento de pectina%	GE%	M_w da pectina kdáltons
9	EtOH a 96%	1	15	1	20,0	25,1	17,0	74,3	240
10	EtOH a 70%	1	15	1	17,2	21,8	17,4	72,1	218
11	EtOH a 50%	1	15	1	14,5		14,2	71,7	216
0	Sem lavagem nem prensagem				13,0	44,7			
1	Sem lavagem			1	17,2	40,3			
7	Água	1	15	1	11,6		11,4	73,2	189
8	Água, pH = 4	1	15	1	11,4	24,3	13,9	71,7	216

De acordo com os dados na tabela 1, o rendimento de pectina aumentou com o aumento na concentração de álcool na composição umectante. Isso indica que uma concentração de álcool de ao menos 70% resultou em uma perda consideravelmente menor de pectina na lavagem.

A tabela 1 também demonstra que o GE aumentou levemente junto com a concentração de álcool, e o peso molecular aumentou quando a concentração de álcool aumentou de 70% para 96%. Isso indica que a concentração de álcool está relacionada à perda de pectina durante a lavagem e que uma concentração de álcool de ao menos 70% a 96% é desejável em algumas concretizações. Além disso, a tabela 1 demonstra que, sem lavagem nem prensagem, a matéria seca na casca é de cerca de 13%. Com a lavagem em água e em água com pH de 4, a matéria seca cai para cerca de 11%. Quando da lavagem em álcool seguida por uma única prensagem, a matéria seca na casca aumenta junto com a concentração de álcool até cerca de 20%, com o uso de álcool a 96%. Nestes experimentos, a lavagem em água e em água com pH de 4 produziram mais ou menos a mesma concentração de açúcar na casca que o álcool. Em ambos os casos, a concentração de açúcar cai para cerca de 22% a 25%.

Sendo assim, estes primeiros experimentos demonstram que, particularmente, com a lavagem com álcool, o rendimento de pectina aumenta e a matéria seca na casca aumenta consideravelmente, ao passo que o açúcar residual

diminui levemente em comparação a lavagens regulares com água.

Exemplo 2: Efeito do número de lavagens em álcool

Neste conjunto de experimentos, investigamos o número de etapas de lavagem com álcool.

Tabela 2: Matéria seca e açúcar residual em cascas lavadas diferentes vezes

Nº da amostra	Composição umectante	Nº de lavagens	Tempo de lavagem min	Nº de prensagens	Matéria seca na casca prensada %	Açúcar residual na casca %
9	EtOH a 96%	1	15	1	20,0	25,1
12	EtOH a 96%	2	15	1	24,2	18,6
13	EtOH a 96%	3	15	1	24,2	19,0
14	EtOH a 96%	4	15	1	21,5	17,9

De acordo com os dados na tabela 2, com 2 a 3 lavagens em álcool a 96%, a matéria seca na casca aumentou em cerca de 20% após uma única prensagem. Duas a quatro lavagens em álcool a 96% diminuíram a concentração de açúcar na casca para cerca de 18% em comparação aos cerca de 30% com uma única lavagem em álcool a 96%. Sendo assim, duas a quatro lavagens produziram mais matéria seca e menor concentração de açúcar residual na casca lavada.

Exemplo 3: Efeito do tempo de lavagem

Em seguida, investigamos o tempo de lavagem. A matéria seca na casca e o açúcar residual foram registrados em cascas lavadas em álcool a 96% por períodos de tempos diferentes seguidos por uma única prensagem.

Tabela 3: Matéria seca e açúcar residual em cascas lavadas por tempos diferentes

Nº da amostra	Composição umectante	Nº de lavagens	Tempo de lavagem min	Matéria seca na casca prensada %	Açúcar residual na casca %
4	EtOH a 96%	1	15	23,5	25,1
5	EtOH a 96%	1	30	23,0	20,5

De acordo com os dados na tabela 3, com uma única prensagem, a matéria seca na casca permaneceu inalterada quando o tempo de lavagem aumentou de 15 para 30 minutos, e o açúcar residual diminuiu com o

aumento no tempo de lavagem. Sendo assim, os dados na tabela 1 indicam que a lavagem por cerca de 30 minutos produziu alta quantidade de matéria seca e baixa quantidade de açúcar residual na casca.

Exemplo 4: Efeito da temperatura de lavagem

Nos experimentos a seguir, lavamos a casca em álcool a 70% a diferentes temperaturas. Após cada lavagem de 60 minutos, prensamos três vezes a casca lavada.

Tabela 4: Efeitos da temperatura de lavagem

Nº da amostra	Temp. do componente liquido da pasta de biomassa °C	Nº de lava-gens	Tempo de lavagem min	Nº de pren-sagens	Matéria seca da casca prensada %	Açúcar residual na casca %	Rendi-mento de pectina %	GE %	M_w da pectina kdáltons
30	24	4	60	3	25,3	6,5	19,3	75,4	217
31	50	4	60	3	24,1	4,0	20,3	78,9	200

De acordo com os dados na tabela 4, a maior temperatura do componente líquido da pasta de biomassa produziu menos matéria seca na casca, que diminuiu em cerca de 5% quando a temperatura de lavagem aumentou de 24° C para 50° C. Além disso, com a maior temperatura de lavagem, a concentração de açúcar na casca lavada diminuiu. O nível de açúcar diminuiu em cerca de 40% quando a temperatura de lavagem aumentou de 24° C para 50° C. Os dados na tabela 4 também demonstram que o rendimento de pectina aumentou em cerca de 5% quando a temperatura de lavagem aumentou de 24° C a 50° C, o que pode ser consequência do menor açúcar residual. Ademais, o GE da pectina resultante aumentou de cerca de 75% para cerca 79% quando a temperatura de lavagem aumentou de 24° C para 50° C e, quando a temperatura de lavagem aumentou de 24° C para 50° C, o peso molecular caiu em cerca de 8%. Sendo assim, a alta temperatura de lavagem estimula um menor nível de açúcar residual na casca, um maior rendimento de pectina e um maior GE, ao passo que a baixa temperatura de lavagem estimula um peso molecular mais elevado.

Exemplo 5: Efeito do pH na lavagem

No conjunto de experimentos a seguir, lavamos a casca fresca em álcool a diferentes pHs. Lavamos a casca quatro vezes, cada vez por uma hora. Após cada lavagem, prensamos três vezes a casca lavada.

Tabela 5: Efeito da lavagem a diferentes pHs

Nº da amostra	pH no componente líquido da pasta de biomassa	Nº de lavagens	Tempo de lavagem min	Nº de prensagens	Matéria seca da casca pren-sada	Açúcar residual na pectina %	Rendimento de pectina %	GE da pectina %	M_w da pectina kdáltons
26	1	4	60	3	24,6	5,0	16,5	75,8	238
27	4	4	60	3	25,5	6,1	17,8	75,7	252
28	7	4	60	3	24,8	5,8	17,0	75,7	259
29	10	4	60	3	25,0	6,9	15,2	68,4	180

Os dados na tabela 5 demonstram que a matéria seca na casca foi constante independentemente do pH do componente líquido da pasta de biomassa, ao passo que a concentração de açúcar na casca lavada aumentou com o maior pH do componente líquido da pasta de biomassa. O nível de açúcar diminuiu em cerca de 30% quando o pH do componente líquido da pasta de biomassa foi reduzido de 10 para 1. De acordo com os dados na tabela 5, o rendimento de pectina chegou ao máximo quando a lavagem foi realizada na faixa de pH de 4 a cerca de 7. A um pH de 10, o rendimento de pectina foi cerca de 15% inferior em relação a um pH de 4. Na faixa de pH de cerca de 1 a cerca de 7, o GE foi constante. Contudo, quando o pH aumentou ainda mais, chegando a 10, o GE caiu em cerca de 10%. O peso molecular da pectina resultante permaneceu substancialmente constante após lavagem na faixa de pH de cerca de 1 a cerca de 7. Contudo, quando o pH aumentou ainda mais, chegando a 10, o peso molecular caiu em cerca de 30%. Sendo assim, os dados na tabela 5 indicam que o pH baixo estimula a baixa quantidade de açúcar residual na casca, o alto rendimento de pectina, o alto GE e o alto peso molecular da pectina.

Exemplo 6: Efeito do número de prensagens

No primeiro conjunto destes experimentos, lavamos a casca fresca em álcool três vezes por uma hora. Após cada lavagem, prensamos uma ou duas vezes a casca lavada. No segundo conjunto destes experimentos, lavamos a casca fresca em álcool quatro vezes e, após cada lavagem, a prensamos uma, duas ou três vezes.

Tabela 6: Efeito do número de prensagens

Nº da amostra	Composição umectante	Nº de lavagens	Tempo de lavagem min	Nº de prensagens	Matéria seca da casca prensada %	Açúcar residual na pectina %	Rendimento de pectina %	GE da pectina %	M_w da pectina kdáltons
18	EtOH a 70%	3	60	1	18,8	6,8	21,6	71,2	237

Nº da amostra	Composição umectante	Nº de lavagens	Tempo de lavagem min	Nº de prensagens	Matéria seca da casca prensada %	Açúcar residual na pectina %	Rendimento de pectina %	GE da pectina %	M_w da pectina kdáltons
19	EtOH a 70%	3	60	2	23,3	5,6	20,4	70,9	204
20	EtOH a 96%	3	60	1	18,4	13,0	22,8	73,9	226
21	EtOH a 96%	3	60	2	20,0	11,5	19,7	73,1	222
22	EtOH a 70%	4	60	1	19,2	6,2	21,9	75,1	314
23	EtOH a 70%	4	60	2	21,1	4,3	19,0	72,0	253
24	EtOH a 70%	4	60	3	23,2	3,6	21,1	71,8	261

De acordo com os dados na tabela 6, a prensagem dupla aumentou a matéria seca na casca. Contudo, a prensagem dupla em álcool a 70% foi a que mais aumentou a matéria seca na casca. Em comparação a uma amostra de controle em que a casca foi lavada e prensada uma única vez, a lavagem tripla com etanol a 70% e prensagem dupla após cada lavagem aumentou a matéria seca de cerca de 13% para cerca de 24%, praticamente dobrando-a. O número de etapas de prensagem não alterou muito o nível de açúcar. Contudo, o uso de etanol a 70% resultou nas menores concentrações de açúcar na casca lavada e prensada. Os dados na tabela 6 indicam que a prensagem dupla resulta em uma leve queda no rendimento de pectina. O número de prensagens influiu bastante no GE da pectina resultante. Esses dados indicam a tendência da lavagem em etanol a 96% de produzir um GE um pouco maior. Além disso, os dados na tabela 6 sugerem que o peso molecular tende a cair à medida que o número de prensagens aumenta. Esta tendência foi mais marcante na lavagem com álcool a 70% do que com álcool a 96%.

Sendo assim, o primeiro conjunto de experimentos indicou que o número de prensagens favorece uma maior quantidade de matéria seca na casca e, até certo ponto, diminui a quantidade de açúcar residual. No entanto, o álcool de menor concentração teve um efeito mais marcante. Por outro lado, o número de prensagens favoreceu uma leve queda no GE e no peso molecular.

Os dados nas tabelas 5 e 6 demonstram que não há uma grande diferença na matéria seca na casca se a casca for lavada três ou quatro vezes e prensada duas ou três vezes. Contudo, a menor concentração de açúcar na casca lavada foi atingida com quatro lavagens e três prensagens após cada lavagem. Além disso, os dados nas tabelas 5 e 6 demonstram que o número de lavagens e

prensagens não teve grande impacto no rendimento de pectina, com a tendência a um rendimento um pouco menor com o aumento do número de prensagens, e que o GE da pectina resultante permaneceu inalterado com o aumento do número de lavagens e prensagens.

Os dados na tabela 6 demonstram que quatro lavagens produziram um maior peso molecular e uma única prensagem produziu um maior peso molecular. Sendo assim, este segundo conjunto de experimentos indica que o maior número de lavagens e prensagens favorece um menor nível de açúcar residual na casca, ao passo que mais lavagens e menos prensagens favorecem um maior peso molecular da pectina resultante. Os dados nas tabelas 5 e 6 também indicam que a matéria seca na casca, o rendimento de pectina e o GE da pectina resultante parecem não ser afetados por mais etapas de lavagem e prensagem.

Exemplo 7: Efeito do tempo de prensagem

Nestes experimentos, foram quatro lavagens em álcool, com vários tempos de prensagem definidos de 0 a 600 segundos após cada lavagem.

Tabela 7: Efeito do tempo de prensagem

Nº da amostra	Composição umectante	Nº de lavagens	Tempo de lavagem min	Nº de prensagens	Tempo de prensagem s	Matéria seca da casca prensada %	Açúcar residual na pectina %	Rendimento de pectina %	GE da pectina %	M_w da pectina kdál-tons
43	IPA a 70%	4	60	3	0 0 0	25,6	6,4	18,2	76,8	206
44	IPA a 70%	4	60	1	60	24,3	8,0	20,2	74,9	251
45	IPA a 70%	4	60	2	60 60	27,7	7,2	20,2	73,4	245
46	IPA a 70%	4	60	1	180	25,9	7,5	18,3	76,7	262
47	IPA a 70%	4	60	2	180 600	34,7	7,2	17,9	76,9	215
54	IPA a 70%	4	60	3	180 600 600	37,7	5,1	18,5	76,0	203
52	EtOH a 70%	4	60	3	180 600 600	35,0	5,0	17,7	77,1	269

Os dados na tabela 7 demonstram que, quando a casca foi prensada uma só vez com um tempo de retenção de 60 segundos, a matéria seca foi mais ou menos igual a quando a casca foi prensada três vezes sem tempo de retenção. Com o aumento no tempo de retenção, a matéria seca na casca aumentou, e a matéria seca na casca usando-se prensagem tripla com tempos de retenção de 180 segundos, 600 segundos e 600 segundos, respectivamente, produziu a maior

quantidade de matéria seca na casca, cerca de 37%, o que corresponde a cerca de três vezes o valor da casca lavada em água e prensada uma única vez sem tempo de retenção. Usando-se o etanol, a matéria seca na casca foi quase tão alta quanto usando-se o IPA.

Os dados apresentados na tabela 7 indicam que o nível de açúcar foi geralmente baixo, com certa vantagem para a prensagem com tempo de retenção total de cerca de 20 minutos; o mesmo resultado sendo observado com o etanol.

De acordo com os dados na tabela 7, tanto o rendimento de pectina quanto o GE da pectina resultante aparentam independer do tempo de prensagem. Nos exemplos apresentados na tabela 7 com IPA, o peso molecular foi maior quando os tempos de prensagem não foram superiores a cerca de 180 segundos. Conforme o tempo de prensagem total aumentou, o peso molecular abaixou. No entanto, com o etanol, o peso molecular continuou alto mesmo com tempos de prensagem totais longos.

Sendo assim, os dados na tabela 7 indicam que o tempo de prensagem favoreceu a alta quantidade de matéria seca e o baixo nível de açúcar residual na casca, ao passo que não influiu no rendimento de pectina nem no GE da pectina resultante.

Nos exemplos apresentados na tabela 7, houve a tendência de um menor peso molecular da pectina resultante quando a lavagem foi realizada com IPA e com o tempo de prensagem superior a 180 segundos. No entanto, com o etanol, o peso molecular elevado foi favorecido por maiores tempos de prensagem.

Exemplo 8: Efeito da pressão durante a prensagem

A fim de descobrir o efeito da pressão exercida durante a prensagem, realizamos dois testes. Um com uma câmara de carga que permitisse uma pressão de 25 kg e outro com uma câmara de carga que permitisse uma pressão de 50 kg.

Tabela 8: Efeito da pressão durante a prensagem

Nº da amostra	Composição umectante	Câmara de carga kg	Nº de lavagens	Tempo de lavagem min	Nº de prensagens	Tempo de prensagem s	Matéria seca da casca prensada %	Açúcar residual na pectina %	Rendimento de pectina %	GE da pectina %
57	EtOH a 70%	25	4	60	3	60 300 180	32,2	3,9	20,7	74,6
58	EtOH a 70%	50	4	60	3	60 300 180	34,1	4,3	18,4	70,7

Nos exemplos apresentados na tabela 8, o aumento na pressão resultou, no máximo, em um leve aumento na matéria seca na casca, ao passo que levou a uma concentração um pouco maior de açúcar. Além disso, a maior pressão levou a um rendimento de pectina um pouco menor. No entanto, o rendimento foi comparável a descobertas anteriores. Observou-se uma leve queda no GE a pressão elevada, mas ambos os valores de GE foram dentro das descobertas anteriores.

Exemplo 9: Efeitos do tipo de álcool

Neste conjunto de experimentos, investigamos mais a fundo a diferença entre o IPA e o etanol. No caso do IPA, realizamos quatro testes independentes.

Tabela 9: Efeitos do tipo de álcool

Nº da amostra	Composição umectante	Nº de lavagens	Tempo de lavagem min	Nº de prensagens	Matéria seca da casca prensada %	Açúcar %	Rendimento de pectina %	GE %	M_w da pectina kdáltons
39	IPA a 70%	4	60	3	28,3	12,4	17,8	70,9	185
40	IPA a 70%	4	60	3	26,4	6,7	18,3	73,9	196
41	IPA a 70%	4	60	3	26,5	6,9	17,7	75,5	205
42	IPA a 70%	4	60	3	26,7	6,2	19,7	75,5	195
43	IPA a 70%	4	60	3	25,6	6,4	18,2	76,8	206
	Média de IPA				26,7	7,7	18,3	74,5	197
30	EtOH a 70%	4	60	3	25,3	6,5	19,3	75,4	217

Nos dados apresentados na tabela 9, com o uso do IPA, a matéria seca na casca aumentou em cerca de 5% em relação ao etanol. No entanto, a concentração de açúcar foi cerca de 15% inferior ao usar o etanol em relação ao IPA. Ao que tudo indica, o etanol leva a um rendimento um pouco maior, em cerca de 5%, e a um GE levemente maior. Ao que tudo indica, o etanol leva a um maior peso molecular, em cerca de 10%. Sendo assim, no exemplo 9, o etanol favoreceu o maior rendimento de pectina e o maior peso molecular da pectina, ao passo que o IPA favoreceu a maior matéria seca na casca e o menor açúcar residual.

Exemplo 10: Comparação do limão e da laranja

Fizemos uma comparação dos vários tratamentos realizados em cascas de limão e laranja.

Tabela 10: Comparação do limão e da laranja

Nº da Amos-tra	Casca	Compo-sição umec-tante	Nº de lava-gens	Tempo de lava-gem min	Nº de pren-sagens	Matéria seca da casca pren-sada %	Açúcar residual na pectina %	Rendi-mento de pectina %	GE da pectina %
1	Limão	Sem lavagem			1	17,2	40,3	9,5	73,7
17	Limão	Água, pH = 4	2	15	1	10,1	19,8	18,8	72,5
24	Limão	EtOH a 70%	4	60	3	23,2	3,6	21,2	71,8
49	Laranja	Sem lavagem	0		1	20,9	40,4	7,5	73,0
50	Laranja	Água, pH = 4	2	15	1	10,7	23,1	14,9	73,6
51	Laranja	EtOH a 70%	4	60	3	24,0	6,2	18,9	74,8

Nos dados apresentados na tabela 10, a matéria seca diminuiu nitidamente quando a lavagem foi realizada a um pH de 4; a lavagem em etanol a 70% com três prensagens após cada lavagem aumentou a matéria seca, que foi maior na laranja do que no limão; a lavagem e a prensagem diminuíram consideravelmente a concentração de açúcar; e a lavagem e prensagem com etanol foram bastante efetivas. Além disso, o rendimento de pectina aumentou com a lavagem e foi maior nas cascas lavadas com etanol, porém, o GE não foi afetado.

Os exemplos em escala laboratorial acima indicaram que:

No que se refere à concentração do álcool, o rendimento de pectina aumentou quando a concentração do álcool foi de 70% em peso da composição umectante ou mais. A matéria seca na casca aumentou consideravelmente e o açúcar residual caiu levemente em comparação à lavagem com água. O número de etapas de lavagem teve um efeito significativo e 2 a 4 etapas de lavagem são o número ideal de etapas de lavagem para produzir a maior quantidade de matéria seca na casca e a menor concentração de açúcar residual na casca lavada. O tempo de lavagem também desempenhou papel relevante, e o tempo de lavagem ideal para produzir alta quantidade de matéria seca e baixo nível de açúcar residual na casca foi de 30 minutos. A alta temperatura de lavagem favoreceu um menor nível de açúcar residual na casca, um maior rendimento de pectina e um maior GE da pectina resultante. Por outro lado, a baixa temperatura de lavagem favoreceu

um maior peso molecular da pectina resultante. O baixo pH favoreceu uma baixa quantidade de açúcar residual na casca, um alto rendimento de pectina, um alto GE da pectina resultante e um alto peso molecular da pectina resultante. O número de prensagens após a lavagem favoreceu uma maior quantidade de matéria seca na casca e, em menor proporção, de açúcar residual. No entanto, ao combinar o número de prensagens com o número de etapas de lavagem, o açúcar residual diminuiu, ao passo que a matéria seca na casca permaneceu substancialmente constante. O tempo de prensagem favoreceu uma alta quantidade de matéria seca na casca e uma baixa quantidade de açúcar residual, mas não influenciou no rendimento de pectina nem no GE da pectina resultante. Com a realização de três etapas de lavagem em álcool a 70% combinadas à prensagem tripla com tempos de retenção de 180 + 600 + 600 segundos, a matéria seca na casca triplicou para 37%. A pressão durante a prensagem não teve impacto significativo, o que também pareceu ser verdade quando o volume do líquido de lavagem foi dobrado. Em relação ao tipo de álcool, o etanol favoreceu um rendimento de pectina e um peso molecular da pectina levemente maiores, ao passo que o isopropanol favoreceu uma quantidade levemente maior de matéria seca na casca e uma quantidade menor de açúcar residual na casca. Sendo assim, é possível usar o etanol e o isopropanol intercambiavelmente. No que se refere ao material inicial de pectina, o limão e a laranja se comportaram praticamente da mesma forma. De acordo com esses experimentos de laboratório, ao que tudo indica, uma concretização particularmente desejável consiste em um processo em que a casca fresca é lavada três vezes em álcool a 70% à temperatura ambiente, cada etapa de lavagem sendo realizada por 30 minutos e, após cada qual, a casca lavada é prensada três vezes de 4 a 8 bares, cada tempo de prensagem sendo mantido por cerca de 200 a 600 segundos.

Os exemplos a seguir foram realizados para corroborar as descobertas laboratoriais em escala de planta piloto e para avaliar o conceito de uso da lavagem em álcool à contracorrente com uma única etapa de prensagem após a lavagem.

Exemplo 12: Lavagem e prensagem consecutivas da casca fresca em planta piloto

No exemplo 12, utilizamos cascas de laranja cujo suco fora recém-extraído como material inicial e, para a prensagem, utilizamos uma prensa tipo parafuso.

Os resultados dos experimentos de lavagem e prensagem são listados na tabela 11. Após cada prensagem, acrescentamos IPA a 80% fresco para a

lavagem seguinte.

Exemplo 11: Resultados da lavagem com IPA seguida por prensagem

Amostra	Comentários	Matéria seca na casca %	Densidade do IPA %	Casca kg	Litros consumidos de IPA	Litros acrescentados de IPA	Impurezas centrifugadas no IPA %	Rendimento de pectina %
1151-104-1	Casca fresca	22,4		117		129,5		
1151-104-2	Casca fresca + IPA	22,3						
1151-104-3	1. prensagem	23,8	52	66	135	121,2	4	13,3
1151-104-4	2. prensagem	35,6	68	25,7	170	35	2	
1151-104-5	3. prensagem	50,5		15,6	50	30	3	34,2
1151-104-6	4. prensagem	57,6	78	11,2	45	30	4	36,4
1151-104-7	5. prensagem	59,5	80	8,7	35	30	4	31,9
1151-104-8	6. prensagem	56,0	80	7,5	35		5	
1151-104-9	7. prensagem	50,3	80	8,0	30		5	

A tabela 12 apresenta os resultados de análises laboratoriais. Escolhemos a viscosidade intrínseca como medida para o peso molecular.

Tabela 12: Análises laboratoriais

Amostra	Açúcar residual na casca %	GE da pectina %	AG da pectina %	VI da pectina dl/g	Claridade a frio %T	Claridade a quente %T	pH 1%
1151-104-3	33,3	62,5	81,6	4,836	67,4	78,0	3,15
1151-104-4	21,1						
1151-104-5	13,9	63,8	81,9	5,094	85,1	87,0	3,46
1151-104-6	11,8	65,0	81,3	5,124	35,9	82,4	3,62
1151-104-7	10,4	63,4	79,9	4,926	42,2	81,9	3,33
1151-104-8	9,6						
1151-104-9	9,4						

Os dados apresentados nas tabelas 11 e 12 indicam que a lavagem e prensagem de 4 a 6 vezes aumentaram a matéria seca na casca para mais de 50% em peso da casca e, nessas lavagens e prensagens, a concentração de IPA e IPA consumido foram constantes, cerca de 80% em peso da composição umectante. Além disso, o rendimento de pectina aumentou para mais de 30%. Ademais, após

cerca de 5 prensagens, o nível de açúcar residual na casca prensada caiu para cerca de 10%. Em aditamento, nos dados apresentados nas tabelas 11 e 12, o GE, o AG e a VI (peso molecular) dos produtos de pectina resultantes foram razoavelmente constantes independentemente do número de lavagens e prensagens. Além disso, todos foram dentro da faixa normal, o que indica que o alto rendimento de pectina não é causado por impurezas. No entanto, a claridade da solução a frio dos produtos de pectina resultantes diminuiu à medida que o número de lavagens e prensagens aumentou, ao passo que a claridade das soluções de pectina a quente continuou alta.

Isso pode ser por causa da maior maceração da casca com o maior número de prensagens. Ainda assim, as impurezas foram solúveis a quente, o que indica que a baixa claridade pode ser decorrente do fato de a fruta usada nos exemplos ser encerada.

Sendo assim, os exemplos apresentados nas tabelas 11 e 12 demonstram que, ao usar uma prensa tipo parafuso, obtivemos uma quantidade de matéria seca na casca significativamente maior em comparação à prensa do tipo hidráulico usada nos experimentos laboratoriais. Estes exemplos também confirmaram o tempo de prensagem como fator importante. A prensa tipo parafuso usada nestes exemplos operou a cerca de 20 rpm, que corresponderam a um tempo de passagem de cerca de 10 a 15 minutos.

Exemplo 11: Lavagem à contracorrente e em quatro etapas com isopropanol em planta piloto

A tabela 13 lista os resultados da lavagem de cascas.

Tabela 13: Tempo de lavagem e densidade do IPA

Tempo de lavagem min	Densidade do IPA g/ml
5	0,880
10	0,890
15	0,895
20	0,895

A tabela 14 lista os resultados de lavagem e prensagem.

Tabela 14: Resultados da lavagem e prensagem à contracorrente

Amostra	Casca kg	IPA kg	Densidade do IPA %	GC do IPA %	Matéria seca na casca %	Rendimento de pectina %
1151-105-0					20,1	2,3

1151-105-A1	21,2	27,0	54	46,12	18,5	
1151-105-A2	18,7	25,2	70	58,08	18,0	
1151-105-A3	18,2	23,8	78	63,34	20,6	
1151-105-A4	18,1	21,7	79	60,77	21,2	
1151-105-A-prensagem	3,9	31,7	78	60,76	39,4	28,8
1151-105-B1	20,5	23,0	42	36,63	17,4	
1151-105-B2	19,9	19,5	62	51,94	27,6	
1151-105-B3	18,8	32,2	70	50,99	27,6	
1151-105-B4	18,4	21,6	77	63,95	30,0	
1151-105-B-prensagem	2,0	24,0	78	63,95	54,4	31,2
1151-105-C1	20,0	21,2	36	35,08	21,3	
1151-105-C2	18,1	32,6	70	48,09	27,8	
1151-105-C3	17,4	35,4	74	55,29	24,9	
1151-105-C4	15,9	18,1	78	60,08	26,4	
1151-105-C-prensagem	3,6	34,8	78	60,08	46,8	29,3
1151-105-D1	21,2	32,0	42	35,28	27,2	
1151-105-D2	19,9	37,3	62	45,21	25,5	
1151-105-D3	19,1	34,5	70	51,80	27,4	
1151-105-D4	18,5	21,4	78	58,61	29,6	
1151-105-D-prensagem	4,4	40,8	76	58,47	46,2	28,3
1151-105-E1	20,4	33,9	42	33,38	24,5	
1151-105-E2	19,2	33,8	58	43,68	26,9	
1151-105-E3	17,8	35,5	70	53,15	23,9	
1151-105-E4	17,3	32,0	78	62,89	26,4	
1151-105E-prensagem	3,8	36,0	76	62,80	48,6	28,1

A tabela 15 lista as análises laboratoriais dos produtos de pectina resultantes de cada etapa na lavagem e prensagem à contracorrente.

Tabela 15: Análises dos produtos de pectina resultantes

Pectina	Açúcar residual %	M_w kdáltons	VI dl/g	GE %	AG %	Clari-dade a frio %T	Clari-dade a quente %T	pH	CS $+Ca^{2+}$ cP	CS $-Ca^{2+}$ cP
1151-105-0	16,05	301	5,458	60,8	81,3	32,0	30,1	3,13	22,9	11,8
1151-105-A	15,25	303	5,184	65,8	80,2	14,4	15,3	3,16		
1151-105-B	14,55	291	5,177	66,1	80,0	13,6	13,3	3,13		
1151-105-C	15,24	255	4,359	65,4	79,6	13,2	13,2	3,17		
1151-105-D	13,08	288	5,270	63,5	83,1	87,3	89,6	3,36		
1151-105-E	16,05	268	4,917	65,5	81,7	15,4	16,0	3,08	53,5	13,5

A tabela 16 lista o equilíbrio de massa teórico.

Tabela 16: Equilíbrio de massa teórico de acordo com a Série E

Etapa	Casca kg	Lavagem com IPA kg	IPA consumido kg	Casca após kg
Início	20,0			20,0
Primeira lavagem	20,0	40,6	40,2	20,4
Segunda lavagem	20,4	39,4	40,6	19,2
Terceira lavagem	19,2	38,0	39,4	17,8
Quarta lavagem	17,8	24,0	38,0	17,3
Prensagem	17,3		13,5	3,8

Equilíbrio de massa de acordo com a Série E:

Tabela 17: Equilíbrio de massa da lavagem à contracorrente

Etapa	Casca kg	Lavagem com IPA kg	Lavagem com IPA %	IPA consu-mido kg	IPA consu-mido %	Casca após kg	Matéria seca na casca %	Rendi-mento de pectina %
Início	20,0					20,0	20,1	2,3
Primeira lavagem	20,0	37,3	45,21	33,9	33,38	20,4	24,5	
Segunda lavagem	20,4	34,5	51,80	33,8	43,68	19,2	26,9	
Terceira lavagem	19,2	40,8	58,61	35,5	53,15	17,8	23,9	
Quarta lavagem	17,8	24,0	80,00	36,0	62,80	17,3	26,4	
Prensagem	17,3					3,8	48,6	2,8

À semelhança, o equilíbrio de massa de acordo com a Série D:

Tabela 18: Equilíbrio de massa da lavagem à contracorrente

Etapa	Casca kg	Compo-sição umectante com IPA kg	Compo-sição umectante com IPA %	IPA consu-mido kg	IPA consu-mido %	Casca após kg	Matéria seca na casca %	Rendi-mento de pectina %
Início	20,0					20,0	20,1	2,3
Primeira lavagem	20,0	32,6	48,01	32,0	35,28	21,2	27,2	
Segunda lavagem	21,2	35,4	55,29	37,3	45,21	19,9	25,5	
Terceira lavagem	19,9	34,8	60,08	35,4	51,80	19,1	27,4	
Quarta lavagem	19,1	24,0	80,00	40,8	58,47	18,5	29,6	
Prensagem	18,5					4,4	46,2	28,3

A figura 1 apresenta o equilíbrio de massa de acordo com a Série E e demonstra que há uma boa correlação entre a concentração de IPA no componente líquido consumido da pasta de biomassa e a concentração de IPA na

composição umectante com IPA anteriormente recebida. Além disso, as quantidades do componente líquido da pasta de biomassa usadas na etapa de lavagem anterior correlacionam-se razoavelmente bem com o componente líquido consumido na etapa de lavagem posterior. Contudo, os dados reais não se igualaram aos valores teóricos. Isso pode ser reflexo do fato de que houve algumas perdas durante o processo, portanto a escala pode ter sido muito pequena. Sendo assim, o esquema à contracorrente utilizado nestes experimentos produziu um sistema de condição estacionária razoável em que a lavagem à contracorrente resulta em cerca de 4 kg de casca com uma matéria seca equivalente a cerca de 28% em peso da casca e uma quantidade consumida de álcool para destilação que soma cerca de 35 kg com uma concentração de IPA de cerca de 34%. No tocante à energia, o IPA consumido que será destilado advém do IPA na casca prensada e do IPA consumido advindo da primeira lavagem. Após a prensagem, são produzidos 3,8 kg de casca úmida, os quais correspondem a 1,846 kg de casca seca e 1,954 kg de IPA. O IPA apresenta uma concentração de 62,8% em peso da composição umectante, que se traduz em 1,227 kg de IPA. Em teoria, o IPA consumido na primeira lavagem é o IPA conduzido à lavagem nº 4, a saber, 24 kg com uma concentração de 80% ou 19,2 kg de IPA menos o IPA oriundo da casca prensada. Sendo assim, a quantidade de IPA que será destilada é de 17,973 kg. Em teoria, a quantidade de IPA advinda da lavagem nº 1 é a quantidade de IPA advinda da lavagem nº 2 menos o IPA oriundo da casca lavada. Isto soma 40,2 kg, que se traduzem em uma concentração deste IPA de 45%, a qual é um tanto quanto maior do que a medida real de 33,4%. A fim de calcular o consumo de energia, presume-se que o IPA conduzido à lavagem nº 4 não é de 24 kg, mas somente de 15 kg. Neste caso, o IPA consumido na lavagem nº 1 torna-se 31,2 kg com uma concentração de 34,5%, a qual é mais próxima das medidas reais.

As tabelas a seguir demonstram o consumo de energia de um processo de lavagem em álcool de acordo com uma concretização da presente invenção e de acordo com o processo de secagem convencional.

Tabela 19: Consumo de energia do processo de lavagem em álcool

Processo em álcool	
	MT/MT Casca
Casca úmida	9
Água	0
Efluente	8
Vapor	2,52
Custo do vapor em R$/MT	45
Custo de energia em R$/MT de casca	113
Custo de energia em US$/MT de casca	49
Rendimento de pectina	25%
MT de pectina /MT de casca	0,250
Custo de energia específico em R$/MT de pectina	453
Custo de energia específico em US$/MT de pectina	197

Tabela 20: Consumo de energia do processo de secagem convencional

Processo de secagem convencional		
	MT/MT Casca	NM3/MT Casca
Casca úmida	9	
Água	23	
Efluente	32	
Gás natural		524
Custo do gás natural em R$/NM3		1,45
Custo de energia em R$/MT de casca		760
Custo de energia em US$/MT de casca		330
Rendimento de pectina	25%	
MT de pectina /MT de casca	0,250	
Custo de energia específico em R$/MT de pectina		3.040
Custo de energia específico em US$/MT de pectina		1.322

Tabela 21: Economias com o uso do processo de lavagem em álcool

Economias	
	MT/MT Casca
Casca úmida	0
Água	23
Efluente	24
Custo de energia em R$/MT de casca	647
Custo de energia em US$/MT de casca	281
Custo de energia específico em R$/MT de pectina	2.587
Custo de energia específico em US$/MT de pectina	1.125

Conforme demonstram as tabelas de 19 a 21, para 1 MT de casca seca, um processo de lavagem em álcool e prensagem de acordo com uma concretização da presente invenção diminui o custo de energia em cerca de 280 USD por MT de casca seca. Além disso, o processo em álcool de acordo com uma concretização da presente invenção economiza o consumo de água e o efluente e diminui a quantidade de CO_2 emitida em cerca de 1 MT de CO_2 por 1 MT produzida de casca seca. No que se refere à qualidade da pectina, houve a tendência de um maior GE nas pectinas submetidas ao processo de lavagem em álcool. Como já observado, a claridade sofreu durante o processo de lavagem em álcool. Sendo assim, visto que este trabalho adota uma única prensagem, a quantidade de grãos foi substancialmente inferior à observada em processos que envolvem lavagem e prensagem consecutivas. Sem nos prender a nenhuma teoria, acreditamos que a falta de claridade tenha sido causada pelo fato de que o material inicial foi a casca de laranjas frescas destinadas a ser ingeridas como frutas frescas. As referidas frutas são convencionalmente enceradas e suspeita-se que a cera seja a causa da baixa claridade. Além disso, o grau de ácido galacturônico foi elevado, o que indica uma pectina pura, e a lavagem com álcool removeu quantidades significadas de açúcar da casca fresca.

Exemplo 13: Lavagem à contracorrente em quatro etapas com etanol em planta piloto

Realizamos um experimento à contracorrente com etanol em vez de isopropanol.

A tabela 22 apresenta os dados do esquema de lavagem e

prensagem.

Tabela 22: Resultados da lavagem e prensagem à contracorrente Observação: Extração realizada em cascas secas

Amostra	Casca kg	EtOH kg	Densidade do EtOH %	GC do EtOH %	Matéria seca na casca %	Rendimento de pectina %
1151-106-0					22,6	31,2
1151-106-A1	22,4	28,1	46		27,0	
1151-106-A2	21,6	26,5	64	56,38	28,9	
1151-106-A3	20,9	25,1	70	66,09	26,9	
1151-106-A4	18,7	25,2		64,65	25,7	
1151-106-A-prensagem	5,5	37,5	70	66,11	51,6	31,2
1151-106-B1	23,2	28,8	48	50,38	29,0	
1151-106-B2	22,8	24,6	60	55,94	33,6	
1151-106-B3	21,7	37,6	66	58,41	27,3	
1151-106-B4	21,3	263	72	68,51	24,2	
1151-106-B-prensagem	5,9	40,0	70	63,39	46,8	31,1
1151-106-C1	25,2	18,8	24	34,35	30,5	
1151-106-C2	23,3	39,4	24	48,97	28,0	
1151-106-C3	22,1	38,5	58	58,47	25,7	
1151-106-C4	20,9	28,6	68	61,79	27,1	
1151-106-C-prensagem	6,4	53,6	66	60,21	45,4	32,0
1151-106-D1	25,5	32,5	32	34,60	24,8	
1151-106-D2	24,9	39,4	56	49,72	25,2	
1151-106-D3	22,8	43,5		56,18	24,7	
1151-106-D4	21,7	25,4	70	61,74	26,1	
1151-106-D-prensagem	4,6	40,8	68	60,20	45,0	31,9
1151-106-E1	25,3	33,5	34	37,41	25,5	
1151-106-E2	24,4	43,5	54	47,69	27,7	
1151-106-E3	22,0	41,1	64	55,55	29,4	
1151-106-E4	21,2	21,8	70	61,15	24,2	
1151-106-E-prensagem	4,5	37,5	68	60,58	60,3	34,4

A tabela 23 lista as análises laboratoriais dos produtos de pectina resultantes de cada etapa na lavagem e prensagem à contracorrente.

Tabela 23: Análises dos produtos de pectina resultantes

Pectina	Açúcar residual %	M_w kdáltons	VI dl/g	GE %	AG %	Clari-dade a frio %T	Clari-dade a quente %T	pH	CS $+Ca^{2+}$ cP	CS $-Ca^{2+}$ cP
1151-106-0	39,7	267	5,262	66,4	80,7	71,4	70,7	3,27	65,5	14,6
1151-106-A	7,9	306	5,877	68,6	79,4	73,2	89,9	3,46		
1151-106-B	9,5	350	6,143	67,7	78,8	72,4	89,5	3,56		
1151-106-C	10,6	346	6,016	67,5	79,8	77,7	90,4	3,39		

Pectina	Açúcar residual %	M_w kdáltons	VI dl/g	GE %	AG %	Clari-dade a frio %T	Clari-dade a quente %T	pH	CS $+Ca^{2+}$ cP	CS $-Ca^{2+}$ cP
1151-106-D	9,8	243	4,555	67,3	80,5	47,4	86,0	3,49		
1151-106-E	9,3	271	5,769	69,1	82,7	86,1	87,3	3,42	34,0	16,6

A tabela 24 lista o equilíbrio de massa teórico.

Tabela 24: Equilíbrio de massa teórico de acordo com a Série E

Etapa	Casca kg	Composição umectante com EtOH kg	EtOH consumido kg	Casca após kg
Início	20,0			22,4
Primeira lavagem	20,0	44,8	33,5	25,3
Segunda lavagem	25,3	43,9	44,8	24,4
Terceira lavagem	24,4	41,5	43,9	22,0
Quarta lavagem	22,0	24,0	24,8	21,2
Prensagem	21,2		16,7	4,5

Equilíbrio de massa de acordo com a Série E:

Tabela 25: Equilíbrio de massa da lavagem à contracorrente

Etapa	Casca kg	Composi-ção umectante com EtOH kg	Lava-gem em EtOH %	EtOH consu-mido kg	EtOH consu-mido %	Casca após kg	Matéria seca na casca %	Rendimento de pectina %
Início	20,0					20,0	22,6	31,3
Primeira lavagem	20,0	43,5	47,69	33,5	37,41	25,3	25,5	
Segunda lavagem	25,3	41,1	55,55	43,5	47,69	24,4	27,7	
Terceira lavagem	24,4	37,5	60,58	41,1	55,55	22,0	29,4	
Quarta lavagem	22,0	24,0	80,00	15,7	61,15	21,2	24,2	
Prensagem	21,2			21,8	60,58	4,50	60,3	34,4

A figura 2 ilustra o equilíbrio de massa de acordo com a Série E e houve uma correlação satisfatória entre o equilíbrio de massa teórico e o real.

Do ponto de vista da economia de energia, a economia de custo é a mesma observada nos experimentos com o isopropanol, o que também significa que a emissão de CO_2 é reduzida ao mesmo nível que com a lavagem com isopropanol. No que se refere à qualidade da pectina resultante, ela está, no mínimo, no mesmo nível que a qualidade da pectina resultante da casca lavada sem álcool. Ao

que tudo indica, a lavagem com etanol levou a um produto de pectina com maior peso molecular, conforme medido pela viscosidade intrínseca, maior GE e maior pureza da pectina, conforme medida pelo ácido galacturônico. Além disso, a lavagem com etanol aumenta a claridade da pectina resultante em solução. Ademais, ao que tudo indica, a sensibilidade ao cálcio da pectina diminuiu um pouco com a lavagem em etanol, mas isto pode muito bem ser apenas um erro experimental.

Exemplo 14: Lavagem à contracorrente em duas etapas com etanol em planta piloto

Os exemplos 12 e 13 demonstraram que a lavagem com álcool e a prensagem subsequente uma única vez proporcionam uma economia de energia significativa na secagem posterior do material que contém polímeros lavado e prensado. Eles também demonstraram que a qualidade resultante do polímero extraído do material lavado, prensado e seco continua ao menos no mesmo nível que a qualidade do polímero resultante da extração do mesmo material tal qual, isto é, o mesmo material sem ser lavado nem prensado.

A tabela 26 apresenta o resultado do experimento em planta piloto com uma lavagem à contracorrente em duas etapas seguida por uma única prensagem.

Tabela 26: Resultados da lavagem e prensagem à contracorrente

Amostra	Casca kg	EtOH kg	Densidade do EtOH %	Matéria seca na casca %	Rendimento de pectina %
1151-109-0				20,0	18,3
1151-109-A3	22,0	20,8	48	27,2	
1151-109-A4	21,7	25,1	66	27,4	
1151-109-A-prensagem	4,8	39,3	62	55,0	33,9
1151-109-B3	21,9	35,0	44	54,6	
1151-109-B4	20,3	26,2	65	26,6	
1151-109-B-prensagem	5,1	38,9	75	57,6	32,2
1151-109-C3	21,6	32,8	39	26,0	
1151-109-C4	18,7	26,0	62	27,3	
1151-109-C-prensagem	4,9	38,0	61	58,2	33,8

De acordo com os exemplos de 12 a 14, a matéria seca na casca após a prensagem foi de cerca de 60%, mesma quantidade que a matéria seca na casca usando-se o esquema de lavagem em quatro etapas; portanto, é possível obter as mesmas economias de energia por meio da lavagem à contracorrente em duas etapas seguida por uma única prensagem. Sendo assim, os exemplos de 12 a 14 demonstraram que, com um esquema de lavagem à contracorrente composto por 2 a

4 etapas de lavagem, obtemos um rendimento de pectina elevado com concentrações de álcool nas lavagens na faixa de cerca de 45% a cerca de 80%. Além disso, este esquema de lavagem à contracorrente gerou um produto de pectina ao menos no mesmo nível que o produto de pectina extraído de uma casca que não tenha sido submetida a lavagem à contracorrente.

Exemplo 15: Lavagem de resíduos de pectina à contracorrente com isopropanol em quatro etapas em planta piloto

Outro exemplo de material que contém polímeros são os resíduos da produção de pectina. Os referidos resíduos são tradicionalmente usados em ração de gado, e este exemplo foi realizado para descobrir se o processo de lavagem em álcool e prensagem produzir um produto de resíduos com matéria seca o bastante para ser inflamável. A tabela 27 lista os resultados do experimento.

Tabela 27: Resultados da lavagem e prensagem de resíduos da pectina

Amostra	Resíduos kg	IPA kg	Densidade do IPA %	Matéria seca nos resíduos %
1151-105-0	20,0			16,8
1151-105-F1	9,5	42,1	30	24,4
1151-105-F2	9,1	36,2	50	33,8
1151-105-F3	7,7	34,1	60	33,9
1151-105-F4	8,0	33,2	70	28,9
1151-105-F-prensagem	4,3	255	78	51,5

Sendo assim, com uma lavagem à contracorrente com isopropanol em quatro etapas seguida por uma única prensagem, obtivemos uma matéria seca nos resíduos de cerca de 50%. Isto torna os resíduos inflamáveis com um valor de combustão presumido aproximadamente igual ao da madeira com cerca de 50% de matéria seca.

Valor de combustão de resíduos da pectina: 8 GJ/ton

Valor de combustão do gás natural: 39 GJ/1000 m^3

Sendo assim, usando-se os referidos resíduos de pectina lavados e prensados, é possível economizar cerca de 20% de gás natural, com uma redução consequente na emissão de CO_2.

Exemplo 16: Lavagem e prensagem consecutivas com isopropanol de resíduos de pectina em planta piloto

A fim de descobrir se a mesma matéria seca nos resíduos de pectina seria obtida por lavagem e prensagem consecutivas, lavamos o material residual de pectina em isopropanol a 80% por 20 minutos e, em seguida, o prensamos

em uma prensa de parafuso à contrapressão de 4 bares.

A tabela 28 lista os resultados.

Tabela 28: Matéria seca de resíduos de pectina lavados e prensados

Amostra	Comentários	Matéria seca nos resíduos %
H-41 – Pectina	Resíduos frescos	12,6
H-41 – Pectina	1. lavagem e prensagem	50,4
H-41 – Pectina	2. lavagem e prensagem	52,7
H-41 – Pectina	3. lavagem e prensagem	53,3

Os dados na tabela 28 indicam que uma única lavagem com isopropanol a 80% seguida por uma única prensagem a 4 bares é suficiente para aumentar a matéria seca nos resíduos de pectina a mais de 50%.

Exemplo 17: Resíduos de pectina lavados uma única vez com diferentes concentrações de etanol

Neste experimento, lavamos os resíduos de pectina uma única vez com diferentes concentrações de etanol e, em seguida, os prensamos uma única vez em uma prensa de parafuso à contrapressão de 4 bares.

A tabela 29 lista os resultados.

Tabela 29: Matéria seca de resíduos de pectina lavados com diferentes concentrações de etanol

Amostra	Comentários	Etanol %	Matéria seca nos resíduos %	Comentários
H-6 – Pectina	Resíduos frescos	0	13,9	
H-6 – Pectina	Lavagem e prensagem	40		Não-prensável
H-6 – Pectina	Lavagem e prensagem	65	44,6	
H-6 – Pectina	Lavagem e prensagem	73	40,6	

Os dados na tabela 29 demonstram que resíduos inflamáveis são produzidos usando-se uma concentração de etanol de ao menos cerca de 60%.

Exemplo 18: Resíduos de carragenina lavados uma única vez com isopropanol e etanol

Os resíduos de carragenina são outro exemplo de material que

contém polímeros de ligação com a água. Tais resíduos são tradicionalmente usados para a fertilização do solo. Neste experimento, lavamos resíduos de carragenina com isopropanol a 40% e os prensamos em uma prensa de parafuso. Além disso, também lavamos resíduos de carragenina com etanol a 60% e os prensamos em uma prensa de parafuso.

Os resultados são listados na tabela 30.

Tabela 30: Matéria seca de resíduos de carragenina lavados com isopropanol e etanol

Amostra	Comentário	% de IPA	Etanol %	Matéria seca nos resíduos %
C-128 – Carragenina	Resíduos frescos	0	0	30,5
C-128 – Carragenina	Lavagem e prensagem	40	0	54,7
C-128 – Carragenina	Lavagem e prensagem	0	60	46,3

Os dados na tabela 30 indicam que a lavagem, com isopropanol ou etanol, e prensagem de resíduos de carragenina levam a uma alta quantidade de matéria seca nos resíduos, tornando-os inflamáveis. Além disso, os resultados indicam a possibilidade de uso do isopropanol a menores concentrações que o etanol.

Em suma, os exemplos de 15 a 18 demonstram que um processo de acordo com as concretizações da presente invenção pode ser usado para aumentar a matéria seca de resíduos que contêm polissacarídeos a fim de obter um material inflamável para economizar energia e diminuir a emissão de CO_2.

Exemplo 19: Resíduos de beterraba lavados com isopropanol

Neste exemplo, utilizamos resíduos de beterraba obtidos após a extração do açúcar de acordo com uma concretização da presente invenção. A matéria seca dos resíduos de beterraba foi de 28,0% e, em um primeiro teste, 15 kg de resíduos de beterraba foram lavados por 20 minutos com 30 litros de isopropanol a 40%. Os resíduos de beterraba lavados não puderam ser prensados na prensa de parafuso usada nos exemplos anteriores e, quando prensados em uma prensa de parafuso dupla (Stord Bard), a matéria seca chegou a 26,7%. De maneira semelhante, quando os resíduos de beterraba lavados foram submetidos a um decantador convencional, a matéria seca do material resultante chegou a 28,2%. Sem nos prender a nenhuma teoria, acreditamos que a estrutura mais densa dos resíduos de beterraba

requer maiores concentrações de álcool e, provavelmente, maiores tempos de lavagem.

Por conseguinte, realizamos uma série de lavagens usando 15 kg de resíduos de beterraba e 30 litros de isopropanol em cada sequência. As lavagens foram realizadas durante 1 a 45 horas e a matéria seca dos materiais resultantes foram determinadas após ser prensada uma ou duas vezes na prensa de parafuso usada nos exemplos anteriores.

Tabela 31: Matéria seca de resíduos de beterraba lavados e prensados

Tempo de lavagem horas	Nº de prensagens	Matéria seca %	Matéria seca %
45	1	48,3	
45	2		48,3
24	1	47,9	
24	2		52,2
12	1	48,5	
12	2		51,1
6	1	46,4	
6	2		50,3
3	1	45,5	
3	2		46,8
1	1	49,7	
1	2		51,1

Os dados na tabela 31 demonstram que a matéria seca aumentou para cerca de 50% em peso dos resíduos de beterraba após lavagem em 80% em peso de isopropanol por uma hora e que uma segunda prensagem aumentou a matéria seca levemente. Este exemplo demonstra que, ao lidar com materiais que contêm polissacarídeos mais densos, a lavagem com álcool por um período de tempo maior do que cerca de 20 a 30 minutos pode se fazer necessária.

Exemplo 20: Lavagem com álcool em duas etapas e prensagem de cascas frescas pré-lavadas convencionalmente com água

Neste exemplo, pré-lavamos, em primeiro lugar, cerca de 20 kg de cascas de laranja de cujo suco fora extraído com 40 litros de água à temperatura ambiente e, em seguida, as processamos de acordo com o exemplo 14 usando etanol

para a lavagem.

Tabela 32: Resultados da lavagem com álcool em duas etapas de cascas de laranja pré-lavadas convencionalmente com água

Amostra	Casca kg	EtOH kg	Densidade do EtOH %	Matéria seca na casca %	Rendimento de pectina %
1151-108-A0	18,4			30,1	11,3
1151-108-A3	19,3	24,5	52	23,5	
1151-108-A4	19,3	25,1	66	22,8	
1151-108-A-prensagem	4,7	37,6	66	52,9	29,0
1151-108-B0	19,7			24,6	
1151-108-B3	22,5	34,6	44	22,4	
1151-108-B4	20,9	26,8	64	21,68	
1151-108-B-prensagem	5,5	39,2	62	54,4	30,9
1151-108-C0	19,4			24,5	
1151-108-C3	21,1	36,4	43	22,5	
1151-108-C4	19,5	26,0	63	23,2	
1151-108-C-prensagem	5,0	38,8	60	53,3	29,8

Em comparação à tabela 26 do exemplo 14, é indicado que uma primeira lavagem convencional com água resultou em menos matéria seca na casca e menor rendimento de pectina. Sem nos prender a nenhuma teoria, isto pode ser explicado pela perda de pectina durante a primeira lavagem convencional com água.

A tabela 33 lista as análises laboratoriais dos produtos de pectina resultantes.

Tabela 33: Análises dos produtos de pectina resultantes

Pectina	Açúcar residual %	VI dl/g	GE %	AG %	Clari-dade a frio %T	Clari-dade a quente %T	pH	CS $+Ca^{2+}$ cP	CS $-Ca^{2+}$ cP
1151-108-0A	39,0	4,379	66,9	83,2	83,7	84,9	3,28	153,5	12,6
1151-108-A-prensagem	8,5	3,847	68,8	84,8	92,1	93,1	3,07	14,8	10,5
1151-108-B-prensagem	7,7	4,498	68,7	83,2	85,1	86,0	3,24	21,4	12,5
1151-108-C-prensagem	6,7	4,065	68,7	85,6	85,6	90,8	3,08	17,5	11,3

Os dados na tabela 33 indicam que a pré-lavagem com água diminui um pouco a quantidade de açúcar residual em comparação à lavagem com álcool em quatro etapas do exemplo 13. Além disso, o peso molecular medido como a viscosidade intrínseca é menor do que na tabela 13. Sem nos prender a nenhuma teoria, é possível que isto ocorra devido à dissolução de algumas pectinas de peso

molecular elevado durante a lavagem com água. No entanto, outras características dos produtos de pectina resultantes estão de acordo com as encontradas no exemplo 13. Sendo assim, a pré-lavagem com água tem a vantagem de diminuir ainda mais o açúcar residual na casca, mas apresenta queda na menor matéria seca na casca, no rendimento de pectina e no peso molecular do produto de pectina resultante.

Embora tenhamos descrito a presente invenção em detalhes com relação a concretizações específicas, perceber-se-á que os versados na técnica, ao ler e compreender o disposto acima, poderão conceber prontamente alterações, variações e concretizações equivalentes a essas concretizações. Sendo assim, o âmbito da presente invenção deve ser interpretado como o âmbito das reivindicações anexas e de seus equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Material de biomassa desidratado compreendendo um polissacarídeo, caracterizado pelo fato de que o material de biomassa desidratado compreende matéria seca em uma quantidade de cerca de 35% a cerca de 60% em peso e um conteúdo de açúcar residual de cerca de 3% a cerca de 30% em peso.

2. Material de biomassa desidratado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria seca é de cerca de 45% a 60 % em peso da biomassa desidratada.

3. Material de biomassa desidratado de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a matéria seca é de cerca de 50% a 60 % em peso da biomassa desidratada.

4. Material de biomassa desidratado de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o conteúdo de açúcar residual é de cerca de 3% a 15% em peso do material de biomassa desidratado.

5. Material de biomassa desidratado de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que é selecionado dentre o grupo composto por cascas de frutas cítricas, polpa de maçã, resíduos de beterraba decorrentes da produção de açúcar, resíduos de girassol decorrentes da produção de óleo de girassol, resíduos de batata decorrentes da produção de amido, algas vermelhas e algas marrons.

6. Casca de frutas cítricas desidratadas caracterizada pelo fato de que compreende matéria seca em uma quantidade de cerca de 35% a cerca de 60 % em peso e um conteúdo de açúcar residual em uma quantidade de cerca de 3% a cerca de 30 % em peso.

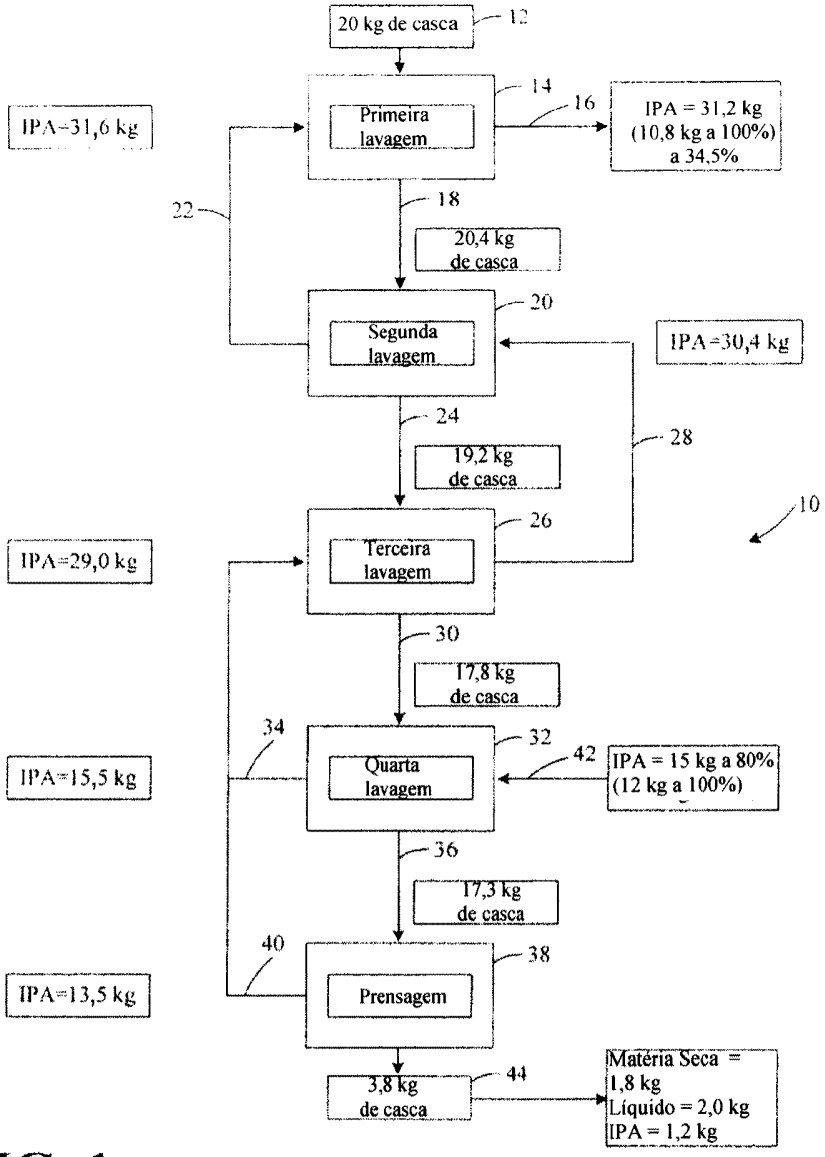

20 kg de casca
12
IPA=31,6 kg
Primeira lavagem
14
16
IPA = 31,2 kg (10,8 kg a 100%) a 34,5%
22
18
20,4 kg de casca
Segunda lavagem
20
IPA=30,4 kg
24
19,2 kg de casca
28
10
IPA=29,0 kg
Terceira lavagem
26
30
17,8 kg de casca
34
IPA=15,5 kg
Quarta lavagem
32
42
IPA = 15 kg a 80% (12 kg a 100%)
36
17,3 kg de casca
40
IPA=13,5 kg
Prensagem
38
3,8 kg de casca
44
Matéria Seca = 1,8 kg
Líquido = 2,0 kg
IPA = 1,2 kg

FIG. 1

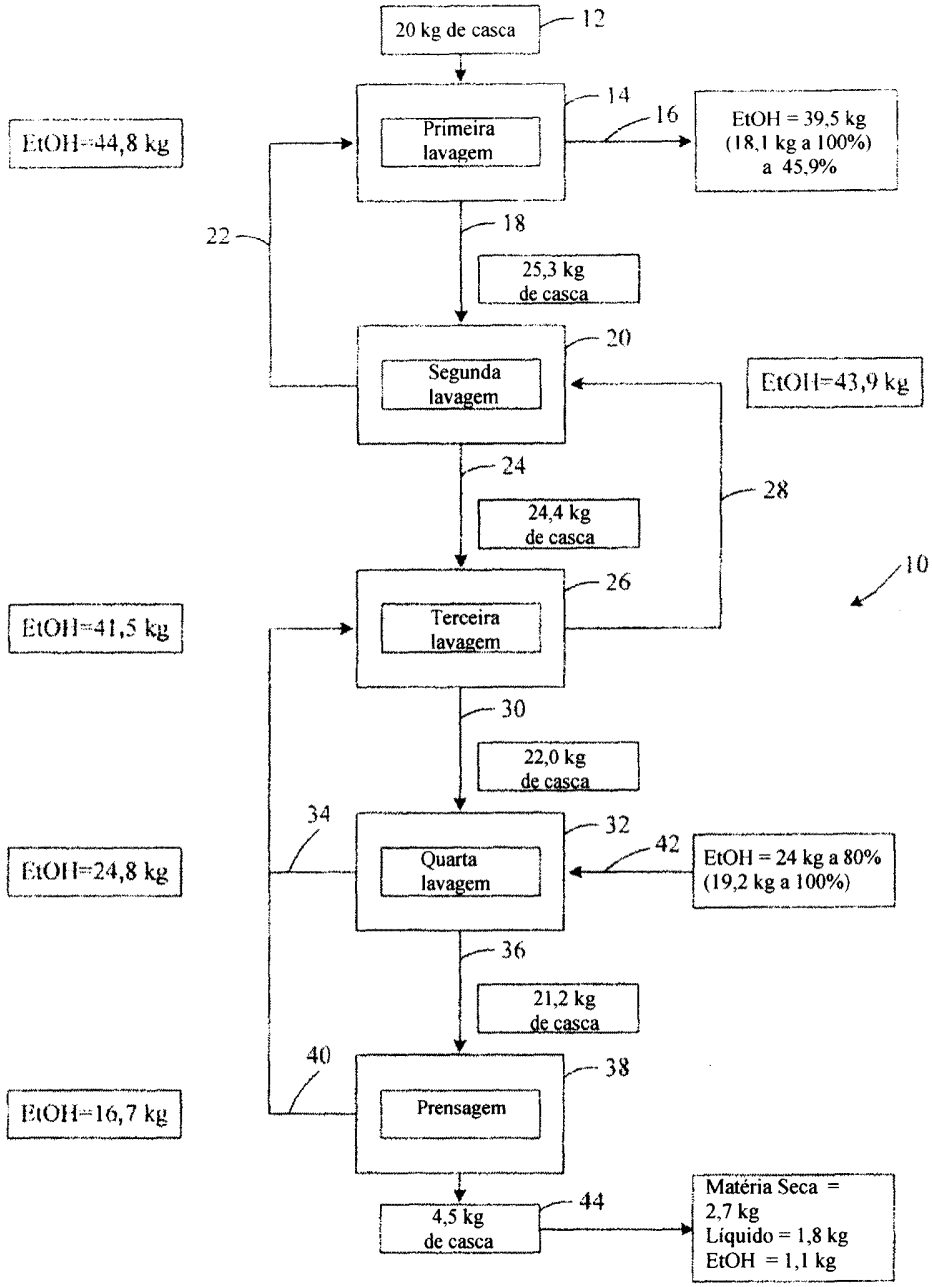

20 kg de casca
12
Primeira lavagem
14
16
EtOH = 39,5 kg (18,1 kg a 100%) a 45,9%
EtOH=44,8 kg
22
18
25,3 kg de casca
Segunda lavagem
20
EtOH=43,9 kg
24
24,4 kg de casca
28
10
Terceira lavagem
26
EtOH=41,5 kg
30
22,0 kg de casca
34
Quarta lavagem
32
42
EtOH = 24 kg a 80% (19,2 kg a 100%)
EtOH=24,8 kg
36
21,2 kg de casca
40
Prensagem
38
EtOH=16,7 kg
4,5 kg de casca
44
Matéria Seca = 2,7 kg
Líquido = 1,8 kg
EtOH = 1,1 kg

FIG. 2

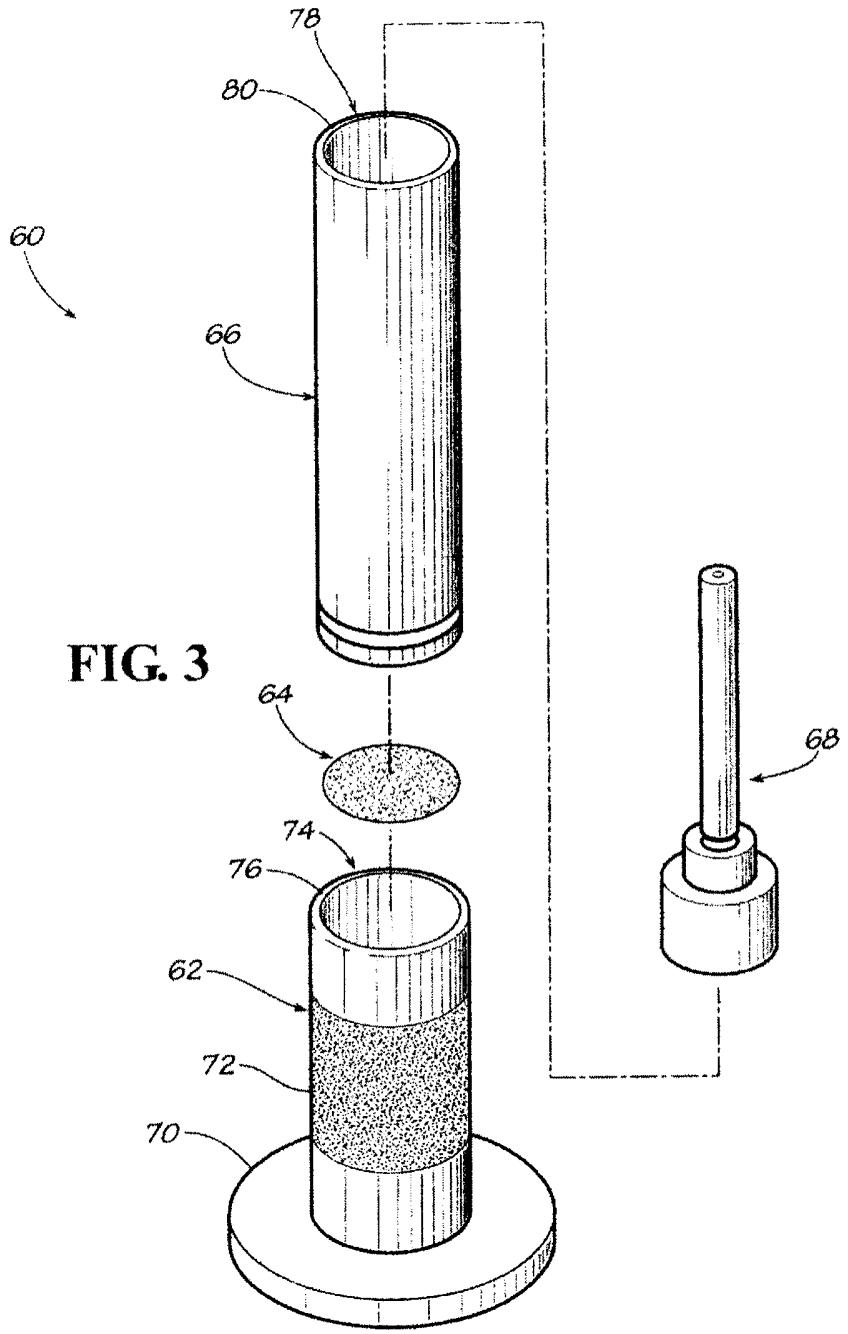


FIG. 3

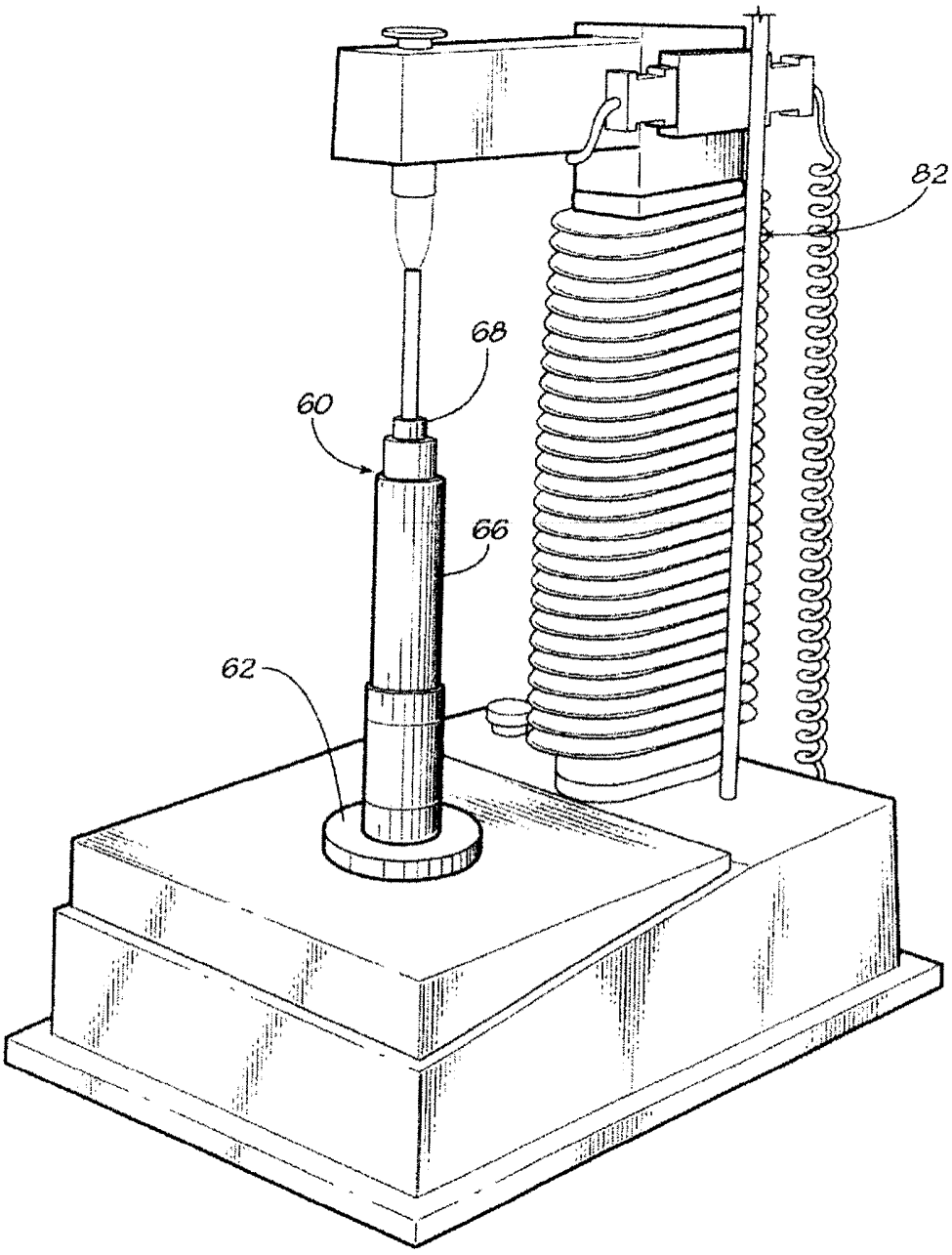


FIG. 4

RESUMO

"DESIDRATAÇÃO DE MATERIAIS DE BIOMASSA QUE CONTÊM POLISSACARÍDEOS, MÉTODO PARA EXTRAIR POLISSACARÍDEOS DE MATERIAIS DE BIOMASSA E MATERIAIS DE BIOMASSA DESIDRATADOS"

Trata-se de um processo para desidratar materiais de biomassa que contêm polissacarídeos e água. O processo compreende umedecer o material de biomassa com uma composição umectante que contenha álcool a fim de formar uma pasta de biomassa com o material de biomassa umedecido e um componente líquido; separar mecanicamente parte do componente líquido da pasta de biomassa; e separar mecanicamente ao menos parte da água do material de biomassa umedecido. Além disso, a presente invenção também se refere a um processo para extrair polissacarídeos do material de biomassa e a um material de biomassa desidratado.