

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

RELATÓRIO ATIVIDADES MISSÃO DE TRABALHO

“Cooperação internacional para desenvolvimento de processos alternativos para  
extração de bioativos presentes em resíduos agroindustriais”

Local: Department of Chemical Engineering, Polytechnique Montréal

Período: 10 a 20 de Novembro de 2019

Profa. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis

Uberlândia-MG

Dezembro, 2019

## 1. Introdução

Este relatório apresenta um detalhamento das atividades realizadas durante a missão de trabalho da Profa. Miria Hespanhol Miranda Reis da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQ/UFU) no Departamento de Engenharia Química da Universidade Polytechnique Montréal (Poly-Montreal). O período da missão de trabalho foi de 10 a 20 de Novembro de 2019. A missão foi realizada a convite da profa. Daria Boffito do Departamento de Engenharia Química da Universidade Polytechnique Montréal. Segue em anexo a este relatório uma declaração da profa. Daria Boffito a cerca das atividades desenvolvidas neste período.

As atividades de pesquisa desenvolvidas durante esta missão de trabalho envolvem extrações de compostos bioativos presentes em resíduos agroindustriais. Especificamente, foi avaliada a extração de pectina presente em casca de laranja. Este tema vem de encontro com o projeto P8 - Soluções Tecnológicas para Agropecuária e Conservação Ambiental do Print/CAPES/UFU. Para este processo de extração foi utilizado um equipamento de micro-ondas com características diferenciadas (controle de temperatura, potência, etc). A utilização deste equipamento permite avaliar a influência de diversas variáveis, possibilitando uma otimização do processo de extração. Nosso laboratório não dispõe deste equipamento e, no Brasil, devem ser poucos grupos que detém esta tecnologia.

Além das atividades de extração, foi possível realizar na Poly-Montreal caracterizações de membranas que produzimos no nosso laboratório no Brasil. Estas membranas são também utilizadas para concentração de compostos bioativos. A porosidade das membranas foi analisada por intrusão de mercúrio em equipamento disponível na Poly-Montreal. A UFU não dispõe de equipamento para esta análise. Durante a missão foram avaliadas as porosidades de seis diferentes membranas. Estes resultados foram utilizados para compor a resposta para revisores do artigo "JFOODENG-D-19-00657R1: Asymmetric  $Al_2O_3$  and PES/  $Al_2O_3$  hollow fiber membranes for green tea extract clarification" previamente submetido para Journal of Food Engineering. Outros dois artigos já foram publicados em parceria com nossos grupos de pesquisa (Bindes et al., 2019a; Bindes et al., 2019b).

Ainda, a missão de trabalho foi uma oportunidade impar para discussão de trabalhos científicos em andamento e futuros juntamente com o grupo de pesquisa dos professores Daria Boffito e Gregory Patience da Poly-Montreal. Como proposição de projetos futuros deu-se início a discussões a cerca de processos para reuso do licor

negro das indústrias de papel e celulose. Brasil e Canadá têm um número elevado de indústrias de papel e celulose e este tema é de grande relevância para ambos. Nossos grupos já têm pesquisas em andamento neste tema e o alinhamento de parcerias será futuramente estabelecido. Por fim, buscou-se a consolidação da parceria UFU (Brasil) com a Poly-Montreal (Montreal).

## 2. Objetivos

Os objetivos principais desta missão são:

- fechamento de análises para respostas a revisores de artigo previamente submetido para a revista Journal of Food Engineering, de coautoria dos professores Daria Boffito e Gregory Patience da Poly-Montreal,
- análises de porosimetria por intrusão de mercúrio em membranas produzidas no laboratório de processos de Separação por Membranas da FEQ/UFU,
- experimentos de extração de pectina da casca de laranja em equipamento ultrassom,
- reuniões com grupo de pesquisa para fechamento de projetos em andamento e proposição de projetos futuros.

## 3. Detalhamento das atividades

O Quadro 1 apresenta um resumo das atividades realizadas durante o período da missão de trabalho. As reuniões eram realizadas entre cada experimento e de acordo com a disponibilidade dos professores da Poly-Montreal. As análises dos resultados foram realizadas na comodidade de um escritório oferecido para mim durante minha estadia na Poly-Montreal.

Quadro 1. Detalhamento das atividades realizadas durante a missão de trabalho.

Data	Atividade
10/11/2019 (domingo)	Saída de Uberlândia-MG (Brasil)
11/11/2019 (segunda)	Chegada em Montreal as 11:40 h No período da tarde foi realizada uma reunião inicial com a profa. Daria Boffito para delineamento dos trabalhos e visita aos Laboratórios do Departamento de Engenharia Química da Universidade Polytechnique Montréal.

12/11/2019 (terça)	Medidas de porosidade de membranas do tipo fibra oca por intrusão de mercúrio
13/11/2019 (quarta)	Medidas de porosidade de membranas do tipo fibra oca por intrusão de mercúrio
14/11/2019 (quinta)	Processo de extração de pectina (preparo das amostras)
15/11/2019 (sexta)	Processo de extração de pectina (extração convencional e análises físico-químicas)
16/11/2019 e 17/11/2019 (sab e dom)	Análise dos resultados (Não é permitida a entrada de pesquisadores nos laboratórios da Poly-Montreal durante o final de semana, a não ser em casos de extrema necessidade)
18/11/2019 (segunda)	Processo de extração de pectina (extração em micro-ondas e análises físico-químicas)
19/11/2019 (terça)	Processo de extração de pectina (extração em micro-ondas e análises físico-químicas)
20/11/2019 (quarta)	Reunião final e saída de Montreal para São Paulo (Brasil) as 14 h
21/11/2019 (quinta)	Chegada em Uberlândia

A seguir será detalhada a metodologia empregada durante os experimentos realizados.

### 3.1. Caracterização da porosidade de membranas do tipo fibra oca

Foram realizadas medidas de porosidade de diferentes membranas do tipo fibra oca produzidas a partir de diferentes materiais: 1) alumina, 2) alumina com revestimento polimérico de polietersulfona, 3) espinélio, e 4) de nióbio. A estrutura de poros e a porosidade das fibras ocas preparadas foram investigadas por porosimetria de intrusão de mercúrio (Quantachrome Poremaster) a uma faixa de pressão entre 1,4 e 226.452 kPa para garantir a máxima penetração de mercúrio nos poros de diâmetros até 0,005  $\mu\text{m}$ . Devido a necessidade de compressão e descompressão do aparelho, foi possível realizar as análises de apenas 2 amostras por dia.

As membranas de alumina com e sem revestimento polimérico já tinham sido previamente utilizadas para filtração de chá verde. Os resultados foram compilados em um artigo científico que foi submetido para a revista Journal of Food Engineering. Este artigo foi considerado para revisão, porém os revisores solicitaram caracterizações adicionais das membranas. Assim, estas análises realizadas na Poly-Montreal foram

fundamentais para composição deste artigo. Os profs. Daria Bofitto e Gregory Patience da Poly-Montreal já eram coautores deste artigo, fruto da nossa parceria prévia.

### 3.2. Extrações de pectina da casca de laranja

#### 3.2.1 Preparo da matéria-prima

Frutos de laranjas (*Citrus aurantium*) foram comprados em um mercado local em Montreal - Canadá para retirada das cascas. As cascas foram cortadas em pedaços pequenos com uma faca e, em seguida, foram secas em um forno com circulação de ar a 50°C até um peso constante. As cascas secas foram moídas e passadas por uma peneira de 40 mesh para obter a amostra em pó. O pó de casca de laranja foi armazenado em sacos escuros e mantido em ambiente seco até o uso.

#### 3.2.3 Extração de pectina em microondas

O pó de casca seca (razão líquido-sólido 30:100 (m:v)) foi misturado com água destilada e ácido clorídrico foi adicionados para atingir um valor de pH de 2. A extração foi realizada em um forno de microondas de laboratório (Antom Paar Monowave 400) a temperaturas de 130, 140 e 150 °C e tempos de 11, 6 e 3 min.

As influências da temperatura e do tempo de extração de pectina em processo assistido por micro-ondas foram avaliadas em um projeto composto central com três repetições no ponto central foi proposto para determinar o erro estatístico. As variáveis e as faixas utilizadas são apresentadas na Tabela 1. As respostas foram avaliadas em termos de rendimento de extração. Pontos axiais de ortogonalidade foram utilizados.

Tabela 1 - Variáveis reais e codificadas para o planejamento composto central.

Variável codificada	Temperatura (°C)	Tempo (min)
-1	120	3
0	135	13
1	150	23
-1,1474 (- $\alpha$ )	118	1,5
1,1474 (+ $\alpha$ )	152	24,5

#### 3.2.4 Análises físico-químicas

As amostras foram previamente preparadas conforme metodologia sugerida por Dranca et al. (2020). Após cada extração, o material sólido foi separado da pectina por centrifugação a 4000 rpm por 40 min e o sobrenadante foi coletado, filtrado e

precipitado pela adição de álcool etílico (96%, v/v). As amostras foram então mantidas a 4-6 °C por 12 h para completar a precipitação. A pectina precipitada foi separada do meio por centrifugação (4000 rpm, 40 min) e foi lavada com álcool etílico concentrado e seca em um forno com circulação de ar a 50 ° C até um peso constante.

O rendimento de pectina foi medido por dissolução de 0,5 g de pectina foram dissolvidos em 100 mL de água destilada sob agitação contínua (300 rpm) por 1 h. Em seguida, 1 g de cloreto de sódio foi adicionado, seguido por 5 gotas do indicador vermelho de fenol. A solução foi titulada com NaOH 0,1 N até a cor mudar para rosa (Ranggana, 1986). Peso equivalente foi calculado com a Equação 1:

$$\text{Peso equivalente } (W) = \frac{1000 W}{V N} \quad (1)$$

onde W é o peso de pectina na amostra (g), V é o volume do NaOH (mL) e N é a normalidade do NaOH.

#### **4. Resultados e discussões**

##### **4.1 Porosimetria de membranas do tipo fibra oca**

A Figura 1 apresenta o diagrama de distribuição de poros obtido para as membranas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e alumina com revestimento de polietersulfona (PES/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

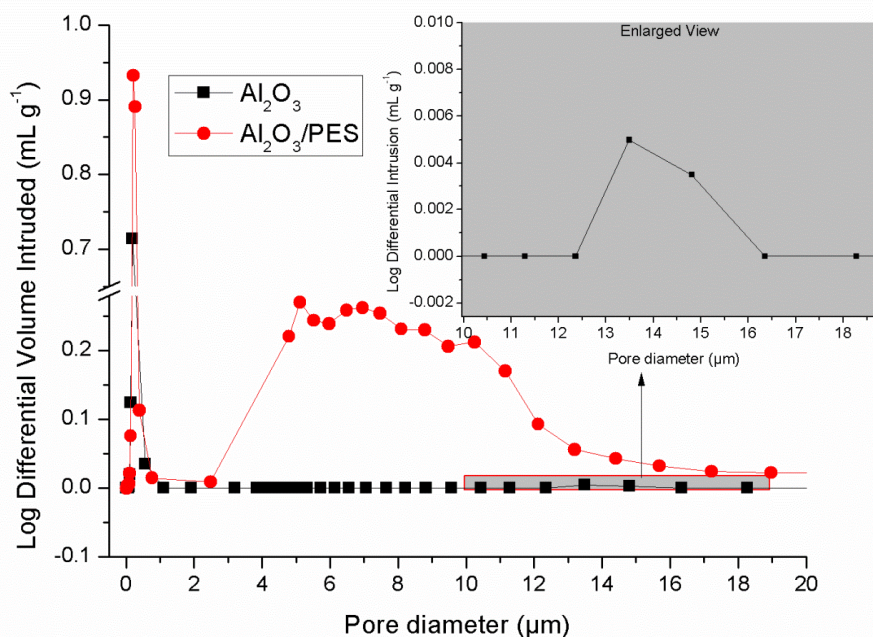


Figura 1. Análise de porosimetria por intrusão de mercúrio das fibras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PES/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A distribuição do tamanho dos poros da fibra oca de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi bimodal. O pico mais alto de 0,2 μm corresponde aos poros da rede compactada na região da camada esponjosa. Lee et al. (2016) relataram que o tamanho do poro na camada esponjosa de fibras ocas de alumina é de aproximadamente 0,30 μm. O tamanho dos poros dos micro-vazios na fibra oca de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> era de 13 μm (visão ampliada Fig. 1). O pico a 0,2 μm é superior ao de 13 μm porque a camada esponjosa é predominante na fibra oca produzida. A porosidade da fibra oca de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 62% de acordo com a intrusão de mercúrio. Nosso estudo anterior (Gil et al., 2015) relatou que a porosidade das fibras ocas de alumina era de 64% com microcanais de 20 μm, enquanto a camada esponjosa apresentava poros variando de 0,2 μm a 0,3 μm.

A rede de poros compactados da fibra oca PES / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tinha o mesmo tamanho de poros que a fibra sem a cobertura de polímero (Fig. 1). Na verdade, a estrutura mais densa da camada polimérica não foi detectada por intrusão de mercúrio, uma vez que mede apenas diâmetros superiores a 0,005 μm. No entanto, a distribuição do tamanho dos poros da fibra oca PES/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> teve vários picos na faixa de 5 a 10 μm, o que pode ser atribuído a diferentes conjuntos de microcanais na camada polimérica externa.

A análise e discussão da porosidade das demais membranas avaliadas serão feitas posteriormente.

#### 4.2 Extração de pectina

A Tabela 2 apresenta os resultados de extração de pectina da casca de laranja utilizando um equipamento de micro-ondas em diferentes tempos de extração e temperatura. A superfície de resposta obtida a partir destes dados é apresentada na Figura 2.

Tabela 2. Extração de pectina da casca de laranja.

Experimento	Fatores		Rendimento (%) (Y)
	Temperatura (°C) ( $X_1$ )	Tempo (min) ( $X_2$ )	
1	130 (-1)	6 (-1)	25,38
2	130 (-1)	11 (+1)	22,74
3	140 (+1)	6 (-1)	22,31
4	140 (+1)	11 (+1)	10,47
5	129 (- $\alpha$ )	8.5 (0)	26,08
6	141 (+ $\alpha$ )	8.5 (0)	22,19
7	135 (0)	5.6 (- $\alpha$ )	29,14
8	135 (0)	11.4 (+ $\alpha$ )	24,49
9	135 (0)	8.5 (0)	29,63
10	135 (0)	8.5 (0)	29,86
11	135 (0)	8.5 (0)	29,73



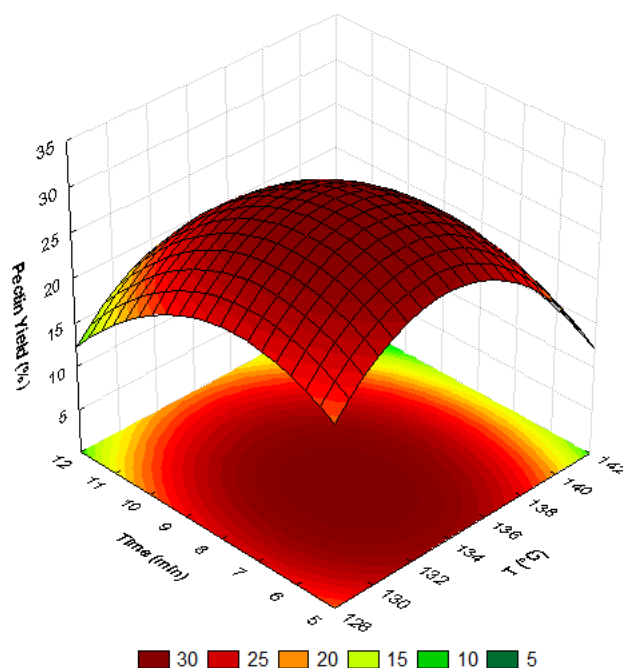


Figura 2. Influência da temperatura e tempo de extração de pectina da casca de laranja.

O rendimento da extração variou de 10,47% to 29,86% (w/w) de acordo com o tempo e temperatura de extrações aplicadas. A condição ótima de extração foi na temperatura de 134°C e tempo de 7 min. O incremento na temperatura e no tempo favorece as reações de hidrólise. Porém, temperaturas e tempos superiores resultam na conversão de pectina em outros açúcares de cadeia curta (Oliveira et al., 2016).

## 5. Conclusões

Como resultados técnicos desta missão de trabalho destacam-se as análises de porosimetria por intrusão de mercúrio e extração de pectina na casca de laranja. O laboratório da profa. Daria dispõe de um equipamento de micro-ondas onde pudemos avaliar a influência da temperatura e do tempo de extração para otimizar a quantidade de pectina obtida. Os resultados são inovadores e possibilitarão a escrita de um artigo científico. As análises de porosimetria incorporarão diversos artigos sobre a produção de membranas cerâmicas. As reuniões de trabalho com os profs. da Poly-Montreal foram diárias e muito produtivas, com discussões acerca dos resultados obtidos, elaboração de projetos e orientações.

## Referencias

Bindes, M.M.M., Cardoso, V.L., Reis, M.H.M., Boffito, D.C. 2019a. Maximisation of the

polyphenols extraction yield from green tea leaves and sequential clarification. *Journal of Food Engineering*, 241, 97-104.

Bindes, M.M.M., Reis, M.H.M., Cardoso, V.L., Boffito, D.C. 2019b. Ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from green tea leaves and clarification with natural coagulants (chitosan and *Moringa oleifera* seeds). *Ultrasonics Sonochemistry*, 51, 111-119.

Dranca, F., Vargas, M., Oroian, M., 2020. Physicochemical properties of pectin from *Malus domestica* 'Fălticeni' apple pomace as affected by non-conventional extraction techniques. *Food Hydrocoll.* 100, 105383.

Gil, A.G., Reis, M.H.M., Chadwick, D., Wu, Z.T., Li, K. 2015. A highly permeable hollow fibre substrate for Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes in hydrogen permeation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(8), 3249-3258.

Lee, M., Wang, B., Li, K. 2016. New designs of ceramic hollow fibres toward broadened applications. *Journal of Membrane Science*, 503, 48-58.

Oliveira, C.F. de, Giordani, D., Lutckemier, R., Gurak, P.D., Cladera-Olivera, F., Marczak, L.D.F., 2016. Extraction of pectin from passion fruit peel assisted by ultrasound. *LWT - Food Sci. Technol.* 71, 110–115.